

ANNALEN DER PHYSIK

5. FOLGE, BAND 17, HEFT 2, MAI 1933

Beiträge zum Stereomagnetismus II.

Über das Perminvarproblem

Von O. v. Auwers und H. Kühlewein

(Mit 22 Figuren)

(Mitteilung aus dem Forschungslaboratorium des Siemenskonzerns)

Im folgenden soll der Versuch gemacht werden, durch Anwendung der in der vorstehenden Arbeit behandelten *allgemeinen Grundgedanken* auf eine *besondere Modellvorstellung* eine Erklärung für die mannigfaltigen abweichenden magnetischen Eigenschaften der Perminvare zu finden.

Unter Perminvaren versteht man Eisen-Kobalt-Nickel-Legierungen^{1) 2)}, die nach einer Glühung mit nachfolgender langsamer Abkühlung konstante Permeabilität haben; d. h. im Anfang der Neukurve ist die Induktion B proportional der Feldstärke H ; außerdem sind die Hysteresisschleifen anomal. Die Hysteresisschleifen sind eingeschnürt oder in der Mitte ausgebaucht. Man kann beobachten, daß der Perminvarcharakter hinsichtlich der Schleifenform eine Entwicklung aufweist; die Schleife geht von der normalen über die eingeschnürte zur ausgebauchten Form, die zwei vollkommene Einschnürungen aufweist.²⁾ Diese Entwicklung kann man erzielen durch steigende Glühtemperatur oder auch durch größeren Kobaltzusatz (Fig. 1).

Eine Erklärung für diese abnormen Schleifentypen wurde durch die Annahme zweier verschiedener Mischkristalle versucht, da man z. B. an einem Gemenge von Stahl und Permalloy, also einem Material mit hoher Koerzitivkraft und großem Hysteresisverlust und einem mit kleiner Koerzitivkraft und hoher Anfangspermeabilität, rein additiv ebenfalls Schleifen mit einer gewissen Einschnürung erhalten kann.³⁾

1) G. W. Elmen, Journ. Franklin-Inst. **206**. S. 317. 1928; **207**. S. 583. 1929.

2) H. Kühlewein, Wiss. Veröff. a. d. Siemenskonz. X. H. 2. S. 72. 1931.

3) U. Meyer, Phys. Ztschr. **28**. S. 919. 1927; E. Gumlich, Arch. f. Elektrotechn. **9**. S. 153. 1920.

Bleiben wir zuerst bei der Vorstellung, daß zwei verschiedene Mischkristallarten bei den Perminvaren vorhanden seien. Der Mischkristall *A* habe eine große, der Mischkristall *B* eine kleine Koerzitivkraft.

Weiter sollen die Mischkristalle *A* eine räumlich größere Ausdehnung haben als die Mischkristalle *B*. Es ist nun ohne

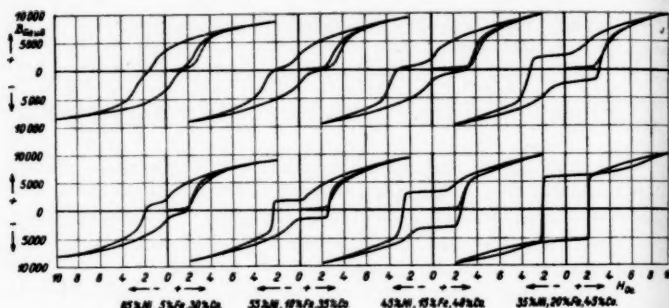


Fig. 1. Änderung des Perminvarcharakters mit der Zusammensetzung und der Glühtemperatur.

Glühung: obere Reihe: 1 Std. 900°; untere Reihe: 1 Std. 1000°

weiteres zu ersehen, daß das Streufeld eines *A* einen erheblichen Einfluß auf die umgebenden kleinen Mischkristalle *B* mit der kleinen Koerzitivkraft haben muß. Die kleinen *B* werden zu Trabanten der großen *A*.

Wir machten nun folgenden einfachen Modellversuch, den der eine von uns schon früher¹⁾ gezeigt hat. Ein starker Kobaltstahlmagnet und mehrere kleine Magnetnadeln um diesen herum wurden — in einer Ebene auf Spitzen drehbar — in ein homogenes Feld gebracht. Ohne Feld stellen sich die kleinen Magnete in der Nähe des großen nach dessen Streufeld ein, wie Fig. 2 Stellung 1 zeigt. Es sei nun zum näheren Verständnis alles Folgenden der Verlauf der Magnetisierung dieses Gebildes ausführlich dargestellt:

Legen wir ein Feld an, der Einfachheit halber zuerst in der Richtung, die der große Magnet schon innehat, so werden sich mit wachsendem Feld allmählich zuerst die kleinen Nadeln in größerer, dann auch in kleinerer Entfernung vom großen

1) H. Kühlewein, Vortrag in der Deutsch. Phys. Ges. und der Ges. f. techn. Phys. am 8. Juli 1932, Techn. Hochsch. Berlin-Charlottenburg.

Magneten in die Feldrichtung eindrehen, bis wir schließlich Sättigung erhalten (Stellung 2).

Lassen wir das Feld wieder abnehmen, so werden sich zuerst die Nadeln in der Polnähe des großen Magneten (Entfernung a) wieder den Polen zudrehen und dann wird das (negative) Streufeld des großen Magneten für die Nadeln der Entfernung b erheblich größer als das noch angelegte (positive) Feld. Die Nadeln b klappen deshalb in die dem angelegten Feld entgegengesetzte Richtung: wir erhalten Stellung 3.

Wird nun das Feld weiter geschwächt, bis auf Null, so erhalten wir die Remanenz (Stellung 4). Es sind jetzt auch die Nadeln in der Entfernung c dem Streufeld des großen Magneten gefolgt und in die dem vorher angelegten Feld annähernd entgegengesetzte Richtung umgeschlagen.

Legen wir nun ein steigendes negatives Feld an, so werden erst die Nadeln der Entfernung d umklappen und die Nadeln c sich in die Feldrichtung einrichten (Stellung 5). Steigern wir das Feld weiter, so wird jetzt auch der große Magnet umklappen, mit ihm die Nadeln a . Wenn nun das (jetzt positive) Streufeld des großen Magneten größer ist als das angelegte (negative) Feld, so werden sich die Nadeln b nach dem Streufeld richten und nach der positiven, also der dem angelegten Feld entgegengesetzten Richtung zurückklappen (Stellung 6).

Steigern wir das Feld weiter, so werden auch schließlich die Nadeln b wieder in die Feldrichtung umklappen und wir erhalten negative Sättigung.

Bringt man nun um dieses Modell noch eine Sekundärwicklung an, so kann man den oben beschriebenen Verlauf ballistisch verfolgen. Fig. 3 zeigt eine auf diese Weise gewonnene Hysteresisschleife, die die typische ausgebauchte Perminvarform aufweist.

Durch Änderung der Momente wie der Anordnung der Magnete kann man alle möglichen Schleifenformen erhalten.

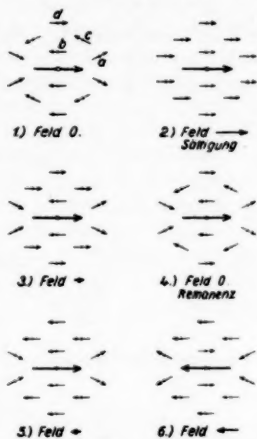


Fig. 2. Perminvarmodell

Die Kopplungs- oder Trabantenanschauung bringt uns mit Hilfe des Modellversuches schon den Eigenarten der Perminvare näher. Das Modell erschöpft infolge technischer Schwierigkeiten, wie z. B. die Wiedergabe einer definierten Koerzitivkraft, noch keineswegs alle möglichen Kombinationen. Es sollen deshalb an Hand eines *gedachten* Modells alle Möglichkeiten durchgerechnet werden.

Es seien vorhanden ein Magnetchen mit der angenommenen Koerzitivkraft 3 und zwei mit der Koerzitivkraft 1. Aus Symmetriegründen, um die Neukurve richtig beschreiben zu können, ist die Anordnung doppelt genommen worden (Fig. 4). Wir wollen ein Beispiel mit willkürlichen Zahlenannahmen verfolgen: Das magnetische Moment der Magnetchen mit der großen Koer-

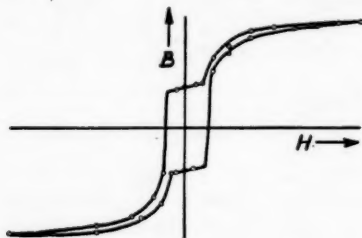


Fig. 3. Modellversuch

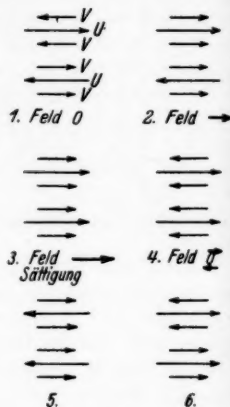


Fig. 4

zitivkraft verändern wir von 24 bis 0, das der Teilchen mit der kleinen von 0 bis 12. Man kann sich das vorerst einfach räumlich vorstellen, indem man das Moment proportional dem Volumen setzt, bei der Annahme, daß das magnetische Moment der Volumeneinheit für alle Magnetchen konstant ist. Das Verhältnis der Momente der Teilchen mit der großen zu dem der Teilchen mit der kleinen Koerzitivkraft wird immer so gewählt, daß die Summe der Momente, also der Ausdruck für die Sättigung, konstant = 48 bleibt. Wenn also z. B. das Moment der Nadeln mit der großen Koerzitivkraft = 16 ist, ist das Moment der mit der kleinen = 4, denn $2 \cdot 16 = 32$ und $4 \cdot 4 = 16$, Summe = 48.

Wir nehmen also Teilchen mit zwei verschiedenen, aber gleichbleibenden Koerzitivkräften an, deren Größe, die dem Moment entsprechen soll, verändert wird. Im folgenden seien

die Teilchen mit großer Koerzitivkraft mit U , die mit kleiner mit V bezeichnet.

Weiter wird die Kopplung, d. h. das Streufeld, verändert, das die Teilchen U auf die Teilchen V ausüben. Diese Kopplung soll von 0 bis 8 wachsen. Wenn dies für unser Beispiel (Moment $U = 16$, Moment $V = 4$) gilt, so soll das heißen, die Teilchen V liegen in einem Streufeld von 0 bis 8 der Teilchen U .

Wir setzen weiter das Streufeld proportional dem Moment des Teilchens, von dem das Streufeld ausgeht.

Verändern wir das Moment U , so gilt für das Streufeld, in dem die Teilchen V liegen:

$$(1) \quad H_{U \rightarrow V} = \frac{H_{\text{Streufeld} = 0 \text{ bis } 8}}{16} \cdot \text{Moment } U.^1)$$

Umgekehrt erhalten die Teilchen U ein Streufeld durch die Teilchen V , das für unser Beispiel, wenn nur ein Teilchen V auf U wirkt, nur ein Viertel von H auf V beträgt, weil das Moment V viermal so klein ist als das Moment U . Da aber 2 Teilchen V auf 1 Teilchen U wirken, ist für unser Beispiel $H_{V \rightarrow U} = \frac{1}{2} H_{U \rightarrow V}$.

Ändern wir nun auch das Moment der Teilchen V , so gilt allgemein:

$$(2) \quad H_{V \rightarrow U} = \frac{H_{\text{Streufeld} = 0 \text{ bis } 8}}{8} \cdot \text{Moment } V.$$

Wir können nun bei Änderung der Momente und der Kopplung das Streufeld, das auf die Teilchen V wie auch auf die Teilchen U ausgeübt wird, jeweils berechnen. Bringen wir nun unser gedachtes Gebilde wieder in ein variables Feld, so sind die Magnetisierungskurven, da wir ja auch die Koerzitivkraft der Teilchen kennen, ableitbar.

Fig. 5 bringt einige der berechneten Hysteresisschleifen. Die Abszisse des Gesamtbildes gibt die Momente der Teilchen an, Ordinate ist die Kopplung bzw. das Streufeld auf die Teilchen V beim Moment $U = 16$ und $V = 4$, wie bei unserem Beispiel. Es entstehen auf diese Weise 19 mehr oder weniger verschiedene Schleifentypen. Bevor wir auf die Typenbeschreibung eingehen, sei ein Beispiel durchgerechnet.

Es sei

Moment $U = 20$,

„ $V = 2$,

Kopplung = 1,

1) Da die Skala für das Moment $U = 16$ gilt, muß zur Reduktion auf die Momenteneinheit durch 16 dividiert werden.

dann ist für das Feld Null:

$$H_{U \rightarrow V} = \frac{1 \cdot 20}{16} = 1,25$$

$$H_{V \rightarrow U} = \frac{1 \cdot 2}{8} = 0,25.$$

Beim Feld Null (vgl. Fig. 4, Stellung 1) erhalten also die Teilchen *V* in der oberen Hälfte das Feld $-1,25$, in der unteren Hälfte $+1,25$, die Teilchen *U* entsprechend $+0,25$ und $-0,25$. Das angelegte Feld überlagert sich diesen Streufeldern additiv. Den Magnetisierungsverlauf zeigt dann die folgende Tabelle:

Tabelle

An- gelegtes Feld <i>H</i>	Feld auf die Teilchen <i>V</i>		Feld auf die Teilchen <i>U</i>		Summe der Momente Induktion	Stel- lung Fig. 4	ad
	obere Hälfte	untere Hälfte	obere Hälfte	untere Hälfte			
Neukurve							
0	- 1,25	+ 1,25	+ 0,25	- 0,25	0	1	1.
+ 0,5	- 0,75	+ 1,75	+ 0,75	+ 0,25	0		
+ 1,0	- 0,25	+ 2,25	+ 1,25	+ 0,75	0		
+ 1,5	+ 0,25	+ 2,75	+ 1,75	+ 1,25	0		
+ 2,0	+ 0,75	+ 3,25	+ 2,25	+ 1,75	0		
+ 2,25	+ 1,0	+ 3,5	+ 2,0	+ 2,0	+ 8	2	2.
+ 2,5	+ 1,25	+ 3,75	+ 2,25	+ 2,25	+ 8		
+ 3,0	+ 1,75	+ 4,25	+ 2,75	+ 2,75	+ 8		
+ 3,25	+ 2,0	+ 4,0	+ 3,0	+ 3,0	+ 48	3	3.
Schleife							
+ 3,0	+ 1,75		+ 2,75		+ 48		
+ 2,0	+ 0,75		+ 1,75		+ 48		
+ 1,0	- 0,25		+ 0,75		+ 48		
+ 0,5	- 0,75		+ 0,25		+ 48		
+ 0,25	- 1,0		+ 0,50		+ 32	4	4.
0	- 1,25		+ 0,25		+ 32		
- 1	- 2,25		- 0,75		+ 32		
- 2	- 3,25		- 1,75		+ 32		
- 3	- 4,25		- 2,75		+ 32		
- 3,25	- 2,0		- 3,0		- 48	3 umge- kehrt	5.

Unser Beispiel wollen wir als „Fall 1“ bezeichnen.

Ad 1. Mit steigendem Feld können sich die Teilchen *U* oder *V* erst dann in die Feldrichtung einstellen, wenn das Feld an ihrem Orte die zugehörige Koerzitivkraft erreicht hat.

Ad. 2. Dies ist für die Teilchen *V* der oberen Hälfte (die in der unteren Hälfte stehen bereits richtig) bei einem

angelegten Feld von $H = + 2,25$ (Fig. 4, Stellung 2) erreicht. Wenn diese Teilchen umgeklappt sind, erhält das dazugehörige Magnetchen U ein dem äußeren Feld entgegengesetztes Streufeld. Es kann hierbei der Fall eintreten (Fall 2), wenn bei großer Kopplung das Moment $V >$ Moment U ist, daß die Teilchen V auf die Teilchen U ein so großes Feld ausüben, daß $H_{V \rightarrow U}$ negativ und größer als die Koerzitivkraft von U wird (Fig. 4, Stellung 5). Die Teilchen mit großer Koerzitivkraft werden also jetzt zu Trabanten der Teilchen mit kleiner Koerzitivkraft (Fig. 5, Typ 15 u. 16). Ein anderer

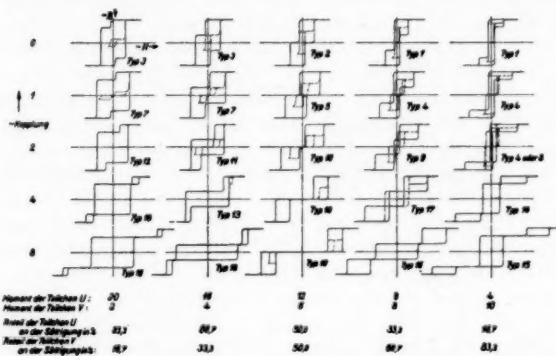


Fig. 5. Errechnete Schleifentypen bei Veränderung der Momente und der Kopplung

möglicher Fall ist folgender (Fall 3): Wenn das Moment $U >$ Moment V und die Kopplung groß ist, so erhalten die Teilchen V ein so großes Streufeld, daß die Teilchen U trotz ihrer größeren Koerzitivkraft zuerst in die Feldrichtung umklappen (Fig. 4, Stellung 6; Fig. 5, Typ 13). Es kann auch der Zwischenfall eintreten (Fall 4), daß die Teilchen U und V gleichzeitig das Feld ihrer Koerzitivkraft erreichen, so daß die Sättigung mit einemmal erreicht wird (Fig. 5, Typ 12). Wird nun Moment U noch größer als Moment V oder die Kopplung noch größer (Fall 5), so wird nach dem Umklappen der Teilchen U das Streufeld auf die Teilchen V groß genug, daß diese sich entgegengesetzt zur Feldrichtung einstellen, ähnlich den Teilchen b bei unserem Modellversuch. Wir erhalten also die Stellung 4 (Fig. 5, Typ 18 und 19).

Ad 3. Steigern wir jetzt in unserem Beispiel das Feld weiter, so erhalten wir schließlich die Sättigung. Haben wir

die Sättigung erreicht, so ist in unserem Schema die obere wie die untere Hälfte gleich zu betrachten.

Ad 4. Beschreiben wir nun die Schleife und vermindern das Feld wieder, so erhalten in unserem Beispiel die Teilchen *V* bereits bevor das Feld Null wird, durch das Streufeld der Teilchen *U* ein negatives Feld von der Größe ihrer Koerzitivkraft. Sie klappen in die negative Feldrichtung um (Stellung 4). Dieses Umlappen erfolgt je nach den Momenten und der Kopplung schon bei positivem oder erst bei negativem Feld. In Fall 2 (Typ 15 und 16) schlagen die Teilchen *U* entsprechend Stellung 5 zuerst wieder um; in den Fällen 3—5 ist jedoch das Verhalten wie in unserem Beispiel.

Ad 5. Ist das Feld nun durch Null hindurch negativ so groß geworden, daß sich auch die Teilchen *U* in einem Feld, das ihrer Koerzitivkraft entspricht, befinden, so erhalten wir die negative Sättigung. In den Fällen 2—5 wiederholt sich teilweise das unter 3. angeführte Verhalten.

Auf die gleiche Weise können wir auch nichtausgesteuerte Schleifen beschreiben, indem wir das Feld nach dem ersten Induktionszuwachs wieder verkleinern. Diese nicht ausgesteuerten Schleifen sind zum Teil in Fig. 5 mit eingezeichnet.

Wenn wir nun die verschiedenen Schleifentypen betrachten und diese mit den gemessenen Schleifentypen vergleichen, so müssen wir uns vor Augen halten, daß wir bei unseren Berechnungen zwei ganz genau definierte Koerzitivkräfte, auf deren Bedeutung später eingegangen wird, angenommen haben. In der Praxis dürften diese Koerzitivkräfte infolge kleiner Ungleichmäßigkeiten des Materials etwas streuen. Während also unsere berechneten Schleifen infolge nur zweier Ummagnetisierungsmöglichkeiten sehr eckig sind, werden die an technischen Materialien gemessenen Schleifen in allen Teilen abgerundet und ausgeglichener sein.

Die Schleifentypen 1—3, die man für die Kopplung Null erhält, bekommt man in der Praxis, wenn man zwei verschiedene Materialien parallel schaltet, wie früher zur Erklärung des Perminvarcharakters versucht wurde.¹⁾ Auch bei Legierungen kann man öfter Schleifen beobachten, die namentlich dem Typ 1 entsprechen (Fig. 6). Die Schleifen haben ihre schmalste Stelle beim Durchlaufen der Abszisse und sind oben und unten breiter. Die Neukurve liegt immer innerhalb der Schleife und die kleinen Schleifen verlaufen ganz normal. Die Remanenz ist immer groß. Die Typen 4 und 5 (Kopplung = 1)

1) E. Gumlich, a. a. O.; U. Meyer, a. a. O.

zeigen nun die typischen eingeschnürten Perminvarschleifen und die Neukurve liegt außerhalb der Schleife. Fig. 7 zeigt den Typ 4 an einem praktischen Beispiel.

Mit steigendem Moment der Teilchen U geht nun bei der Kopplung 1 die Form der Einschnürung allmählich über in die Ausbauchung (Typ 7 und 11). Typ 6 ist ein Zwischenfall, der in unserer Zeichnung, die nur einen Auszug zeigt, nicht vorkommt. Bei der ausgebauchten Form 7 liegt die Neukurve innerhalb der Schleife und die kleinen Schleifen sind bis auf Null eingeschnürt. Diese Form wurde bis jetzt in der Praxis in reiner Form nicht beobachtet.

Betrachten wir nun zunächst die Schleifentypen, die mit steigender Kopplung bei großem Moment der Teilchen U (in Fig. 5 links) entstehen. Erhalten die Teilchen U und V gleichzeitig das Feld ihrer Koerzitivkraft, so erhalten wir Typ 12. Fig. 8 zeigt diesen Fall an einem gemessenen Beispiel, wenn auch aus den angeführten Gründen in stark ausgeglichener Form. Steigt die Kopplung weiter an, so erhalten schließlich die Teilchen U vor den Teilchen V ihr kritisches Feld und wir erhalten Typ 13, die normale ausgebauchte Form (Fig. 9). Die Neukurve liegt bei größeren Feldern außerhalb der

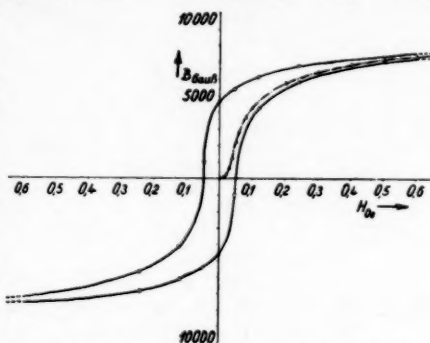


Fig. 6. Typ 1. 73,5% Ni; 20,5% Fe; 6% Co. 1 Std. 900°, im Ofen erkaltet

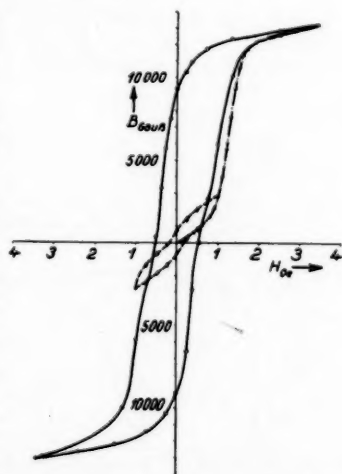


Fig. 7. Typ 4. 40% Ni; 40% Fe; 20% Co. 1 Std. 900°, im Ofen erkaltet

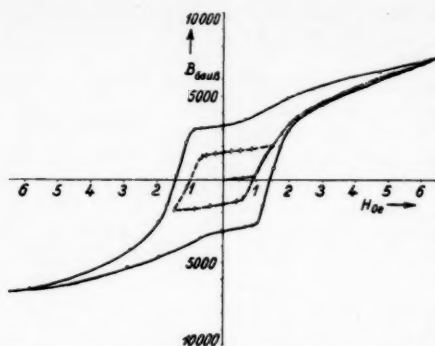


Fig. 8. Typ 12. 50% Ni; 20% Fe; 30% Co.
1 Std. 1100°, im Ofen erkaltet

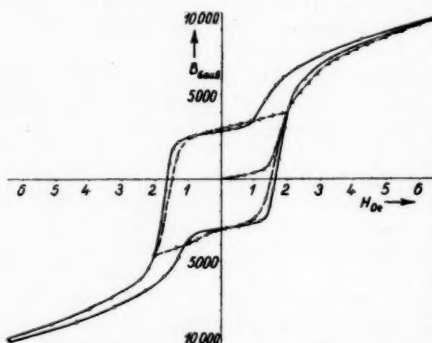


Fig. 9. Typ 13. 45% Ni; 30% Fe; 25% Co.
1 Std. 1000°, im Ofen erkaltet

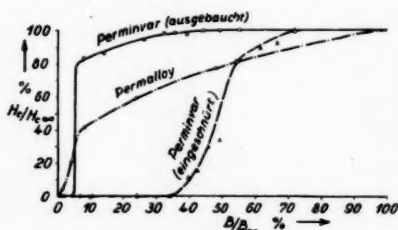


Fig. 10. Koerzitivkraft als Funktion
der Aussteuerung

Schleife und die kleinen Schleifen entsprechen dem „Bauch“, d. h. Koerzitivkraft und Remanenz sind entweder Null oder haben einen konstanten Wert (Fig. 10) mit steigender Aussteuerung.

Ein in der Praxis häufig vorkommender Fall ist das Auftreten der Form 11 und 13 gleichzeitig. Während die ausgesteuerte Schleife vollkommen das Bild der ausgebauchten Form mit bei großem Feld außerhalb der Schleife liegender Neukurve, also Typ 13, zeigt, sind die kleinen Schleifen sehr undefiniert. Einerseits wird die konstante Remanenz und Koerzitivkraft angestrebt, andererseits zeigt sich die Einschnürung der Form 11. Je nach der Entmagnetisierung werden die Schleifen stark unsymmetrisch (Fig. 11).

Wird die Koppung noch größer, so kommen wir schließlich zur dreiteiligen Form (Typ 18 und 19), die früher nach

Versuchsergebnissen¹⁾ bereits ausführlich beschrieben wurde (Fig. 12).

Mit abnehmendem Moment der Teilchen U werden die beschriebenen Schleifenformen erst bei größerer Kopplung erreicht. Die Remanenz nimmt entsprechend dem zunehmenden Moment der Teilchen V ab. Bei abnehmendem Feld von der Sättigung zur Remanenz, sind die Teilchen V schon vor Erreichen der Remanenz in die negative Feldrichtung zurückgeklappt. Es ergibt sich demnach für die Remanenz:

$$(3) \begin{cases} B_r = B_s \\ -2 \cdot B_d \text{ Teilchen } V. \end{cases}$$

Beträgt der Induktionsanteil der Teilchen V 50%, so erhalten wir schließlich die Remanenz Null, also vollkommen eingeschnürte Schleifen (Typ 10). Die Neukurve liegt hierbei nirgends außerhalb der Schleife. Fig. 13 zeigt diesen Fall in der Annäherung aus der Praxis.

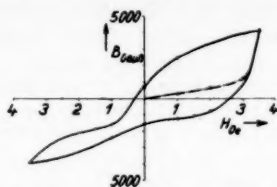


Fig. 11. Typ 11/13. 65% Ni; 5% Fe; 30% Co. 1 Std. 1000°, im Ofen erkaltet

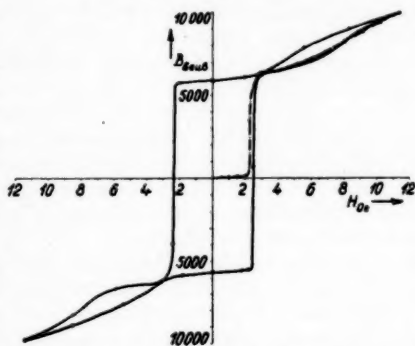


Fig. 12. Typ 18. 35% Ni; 20% Fe; 45% Co. 1 Std. 1000°, im Ofen erkaltet

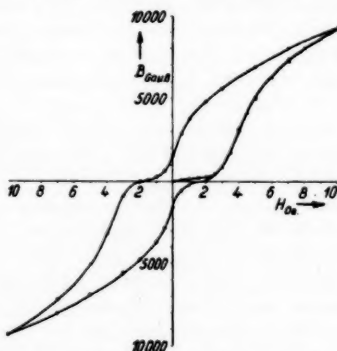


Fig. 13. Typ 10. 20% Ni; 35% Fe; 45% Co. 1 Std. 1100°, im Ofen erkaltet

1) H. Kühlewein, Wiss. Veröff. a. d. Siemenskonz. 10. H. 2. S. 72. 1931.

Nimmt nun das Moment der Teilchen V weiter zu, so erhalten wir entsprechend unserer obigen Formel negative Remanenzen. Die Hysteresisschleife beschreibt also um den Koordinatenanfangspunkt ein kleines Stück mit Energiegewinn (Typ 9 und 17). Dieser Fall ist auf den ersten Blick sehr unwahrscheinlich. Wir konnten jedoch des öfteren Schleifen

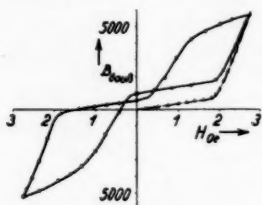


Fig. 14. Typ 9.
45% Ni; 30% Fe; 25% Co.
1 Std. 900°, im Ofen erkaltet

der Teilchen V Trabanten der Teilchen U oder umgekehrt sind. Mit steigender Kopplung ist nunmehr die zweite Möglichkeit gegeben und wir erhalten die Schleifentypen 14–17, die den Typen 12, 13, 18 und 19 entsprechen. Die Remanenz ist bei diesen Fällen:

$$(4) \quad B_r = B_s - 2 \cdot B_{\text{der Teilchen } U}.$$

Auf Grund unserer Vorstellungen haben wir also Hysteresisschleifen berechnet und gesehen, daß fast sämtliche errechenbare Schleifentypen in der Praxis verwirklicht werden können. Es kann noch hinzugefügt werden, daß andererseits in der Praxis bis jetzt kein Schleifentyp gefunden wurde, der in unseren errechneten Schleifentypen nicht vorhanden ist.

Weiter haben wir schon früher festgestellt (s. Fig. 1), daß eine Steigerung des Perminvarcharakters von der eingeschnürten über die ausgebauchte zur dreiteiligen Form erzielt werden kann: 1. durch Glühen bei höherer Temperatur, 2. durch höheren Kobaltzusatz.

Betrachten wir vorläufig den zweiten Fall und nehmen wir an, daß der steigende Kobaltzusatz dem Anwachsen der Momente der Teilchen U entspricht, so würde das in unserem Typenbild bedeuten, daß sich der Perminvarcharakter (in Fig. 5) von rechts nach links entwickelt und gleichzeitig die Kopplung steigt. Wenn wir uns also ein Perminvar entsprechend dem vorausgehenden aus zwei Arten von Elementarteilchen zusammengesetzt denken, die sich durch ihre verschiedenen Koerzitiv-

v. A

kräft
Anw
Koe
derallg
stru
auf
einf
Syst
den
des
Leg
geor
Uns
aush
bish
sinn
Übe
eine
destigu
gen
teil
Kri
unb
Gitsch
blei
alle
che
aus
sko
gen
folg
noegew
mu
übe
hin

kräfte unterscheiden, so bewirkt steigender Kobaltgehalt ein Anwachsen des Momentes der Teilchen U (mit der größeren Koerzitivkraft) und gleichzeitig eine gesteigerte Feldwirkung der Teilchen U auf die Teilchen V .

Zwei Analogieschlüsse

In der voraufgehenden Arbeit haben wir uns bemüht, die allgemeine Bedeutung des *Kopplungsfeldes* einerseits, der *Überstruktur* andererseits für den Magnetismus hervorzuheben und auf S. 124 ff. haben wir die überraschende Übereinstimmung einer einfachen Modellvorstellung mit der Erfahrung am FeCoNi-System aufgezeigt. Die Literatur der letzten Jahre hat zwar den Zusammenhang zwischen Überstruktur und Entstehung des Ferromagnetismus — beispielsweise in den Heuslerschen Legierungen — erkannt. Sie hat dabei aber die *räumlich-geometrische* Seite des Kopplungsfeldes außer acht gelassen. Unsere Aufgabe wird sein zu sehen, welche Abwandlungen die bisherigen Anschauungen gewinnen, wenn man den Richtungssinn des Kopplungsfeldes mit den Eigentümlichkeiten der Überstrukturen verknüpft, d. h. wenn man die Besonderheiten eines *regelmäßig*¹⁾ aufgebauten *Modells*²⁾ mit der Wirklichkeit des kristallinen Metallgitters vergleichen will.

Wir machen jetzt zwei Analogieschlüsse, deren Berechtigung³⁾ nur an der Widerspruchsfreiheit mit der Erfahrung gemessen werden kann: erstens *identifizieren* wir die Elementarteilchen unseres Modells unmittelbar mit den Atomen des Kristallgitters und zweitens suchen wir die kristallographisch unbekannte⁴⁾ Lagenverteilung der Fe-, Co- und Ni-Atome im Gitter durch Vergleich mit dem bestbekannten ternären System,

1) Überstruktur.

2) Kopplungsfeld.

3) Solange experimentell weder eine Überstruktur noch eine Ausscheidung oder heterogener Zerfall eines Mischkristalles nachweisbar ist, bleibt die hier vorgeschlagene Anschauung durchaus hypothetisch. Vor allem kann über die atomare oder kristalline Ausdehnung der Teilchen U und V bis heute auf Grund der Erfahrung nichts Bindendes ausgesagt werden. Wir sehen in der Tatsache, daß weder das mikroskopische noch das Röntgenbild bisher einen Anhalt für einen heterogenen Aufbau geliefert hat, zunächst eine Rechtfertigung für den im folgenden eingeschlagenen Weg. Hierauf wird in einer späteren Arbeit noch ausführlicher zurückzukommen sein.

4) Getrennte Überstrukturlinien sind bei der Gleichheit der Atomgewichte schwer nachweisbar und Intensitätsunterschiede zur Bestimmung der einzelnen Lagen erfordern besondere Untersuchungen, die über unsere zur Bestimmung des Kristallgitters gemachten Aufnahmen hinausgehen.

in dem verwandte Verhältnisse vorliegen, dem Al-Mn-Cu-System, aufzufinden. Die β -Phase der Heuslerschen Legierung Cu_2AlMn mit Überstruktur ist durch die Arbeiten von Potter¹⁾, Persson²⁾ und O. Heusler³⁾ gut bekannt, und zwar ist im Idealfall die Verteilung der Atome auf die verschiedenen Gitterpunkte durch folgende Tatsachen gekennzeichnet (Fig. 15):

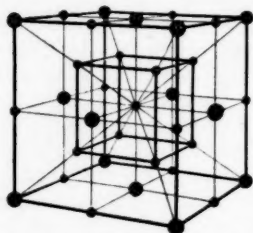


Fig. 15. Modell der Heuslerschen Legierungen.
● Al, ○ Cu und Mn

1. Das Gesamtgitter ist einfach kubisch raumzentriert.

2. Die Al-Atome besetzen in diesem Gitter ein kubisch flächenzentriertes Gitter mit doppelter Würfelkantenlänge.

3. Die Mn-Atome sind auf Würfelkantenmitten des großen Elementarwürfels und in der Mitte.

4. Die Cu-Atome besetzen die 8 raumzentrierten Lagen der 8 kleinen Elementarwürfel.

Vergleicht man die Entwicklung des Ferromagnetismus (Fig. 16), wie sie hauptsächlich durch die Arbeiten von Fr. Heusler, E. Haupt, A. Semm und E. Take⁴⁾ bekannt ist, mit dem oben beschriebenen Kristallgitter, erkennt man, daß der optimale Al-Gehalt konstant 25 Atom-Prozent bleibt, während Cu und Mn entsprechend den Anschauungen von Fr. Heusler und Fr. Richarz isomorph ersetzbar sind, wobei mit steigendem Mn-Gehalt die Magnetisierbarkeit zunimmt. Die Übereinstimmung der chemisch-magnetischen und der kristallographisch-magnetischen Studien ist bekanntlich seit den Arbeiten von Potter und Persson vollkommen.

Vergleicht man hiermit die uns interessierenden Lagen der *Perminvargebiete*⁵⁾ im FeCoNi-System, wie sie durch die Arbeiten von G. W. Elmen⁶⁾ und H. Kühlewein⁷⁾ bekannt sind (Fig. 17), fällt die Analogie der Lage des Hauptgebietes

1) H. H. Potter, Proc. Phys. Soc. **41**. S. 135. 1929.

2) E. Persson, Ztschr. f. Phys. **57**. S. 115. 1929.

3) Vortrag auf der Gantagung der Deutsch. Phys. Ges. in Darmstadt am 11. Februar 1933.

4) Über Literatur vgl. O. v. Auwers, Ztschr. f. anorg. Chem. **108**. S. 49. 1919; Jahrb. f. Radioakt. u. Elektr. **17**. S. 181. 1921.

5) Im ersten Fall wird durch die Überstruktur Ferromagnetismus (durch Elektronenumbau und Platzwechsel), im zweiten Fall Perminvarcharakter (durch Platzwechsel) hervorgerufen.

6) G. W. Elmen, a. a. O.

7) H. Kühlewein, a. a. O.

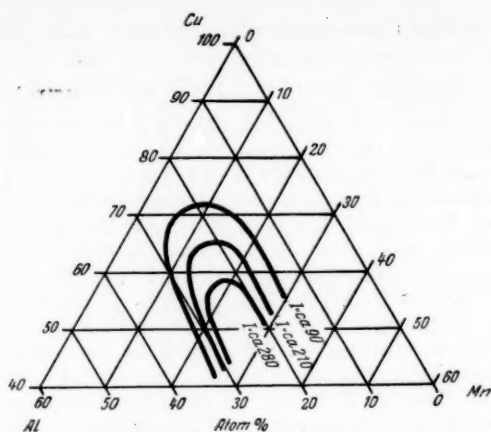


Fig. 16. Magnetisierbarkeit Heuslerscher Legierungen

sofort in die Augen, wenn man Fe mit Al, Ni mit Cu und Co mit Mn identifiziert. Wir kommen somit durch Analogieschluß zu der Auffassung, daß die Überstruktur der Perminvare z. B. durch folgendes Gitter beschrieben werden kann:

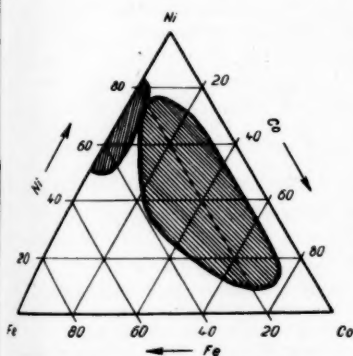


Fig. 17. Perminvargebiete im Eisen-Kobalt-Nickel-Diagramm

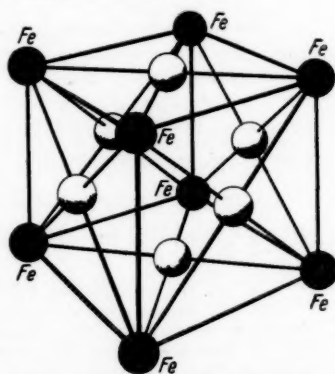


Fig. 18. Mögliches Perminvargitter

1. Das Gesamtgitter ist einfach kubisch-flächenzentriert.
2. Die Fe-Atome besetzen in diesem Gitter ein einfaches kubisches Gitter, dessen Würfelkante gleich der Würfelkantenlänge des γ -Gitters ist.

Wir haben also im Idealfall die Formel $\text{Fe}(\text{CoNi})_3$, wobei Co und Ni isomorph ersetzbar sind (Fig. 18).

Perminvarcharakter als Folge von Überstruktur

Betrachten wir zunächst eine Fe-Co-Ni-Legierung mit 25% Eisen: Ist eine Überstruktur, wie oben beschrieben, vorhanden und identifizieren wir die Fe-Atome mit den Teilchen V , entsprechend unseren vorhergehenden Überlegungen, und die Ni- und Co-Atome, die isomorph ersetzbar seien, mit den Teilchen U , so werden die Fe-Atome im Vektorfeld¹⁾ der Ni- bzw. Co-Atome und umgekehrt stehen, d. h. der Magnetisierungsvektor der Fe-Atome ist dem der Ni- und Co-Atome antiparallel gerichtet. Infolge der Überstruktur hat jedes Atom die gleichen Nachbaratome; hierdurch ist auch das Vektorfeld auf jedes gleichartige Atom genau definiert; außerdem hat das ganze Gebilde ein Minimum an potentieller Energie.

Rechnen wir überschlagsweise ein Beispiel durch:²⁾

Wir setzen die Feldwirkung der Nachbaratome auf ein Atom proportional der Zahl Z der im kleinsten Abstände befindlichen Nachbaratome, proportional deren Moment M und umgekehrt proportional der 3. Potenz ihres Abstandes d .³⁾ Also:

$$(5) \quad H \sim Z \cdot \frac{M}{d^3}.$$

Demnach ergeben sich für das Vektorfeld (früher Kopplungsgrad) der Ni-Co-Atome auf die Fe-Atome ($H_{\text{Ni-Co} \rightarrow \text{Fe}}$) die Bestimmungsgrößen zu: $Z = 12$ (vgl. Fig. 18); M für Ni = 3, für Co = 9 (das Gesamtmoment liegt entsprechend dem prozentualen Verhältnis des Nickel- und Kobaltgehaltes zwischen diesen beiden Werten); $d = \frac{a}{\sqrt{2}}$, wenn a die Würfelkante ist.

Für das Vektorfeld der Fe-Atome auf die Ni-Co-Atome ($H_{\text{Fe} \rightarrow \text{NiCo}}$): $Z = 4$; $M = 13^4$; $d = \frac{a}{\sqrt{2}}$.

1) Vgl. die vorstehende Arbeit S. 117, Fußnote 2.

2) Bei diesen ganzen Überlegungen sind die reversiblen Magnetisierungsprozesse, also die Drehprozesse, außer acht gelassen.

3) Eine genauere Rechnung muß selbstverständlich auch die Summenwirkung der entfernteren Atome berücksichtigen (vgl. z. B. L. Néel, Dissertation Straßburg 1932). Die vereinfachten Annahmen wurden gemacht, um vorerst eine qualitative Durchrechnung der Perminvarerscheinungen zu ermöglichen. Wie weit sie im einzelnen der Wirklichkeit entsprechen, kann erst die Auswertung neuer im Gange befindlicher Versuche ergeben.

4) Die Neigung der Sättigungsebene im Eisen-Kobalt-Nickel-Diagramm beweist, daß das Eisen im ganzen Bereich des γ -Gitters mit einem Moment von 13 Weißschen Magnetonen eingeht.

Wählen wir außerdem, der Einfachheit halber, vorerst einen willkürlichen Wert für das Eigenfeld (früher Koerzitivkraft) des Eisens ($H_{\text{elg. Fe}}$) und des Ni-Co-Gitters ($H_{\text{elg. NiCo}}$), wobei jedoch $H_{\text{elg. Fe}} < H_{\text{elg. NiCo}}$ sei, so lassen sich die Schleifentypen der Fig. 19 errechnen.

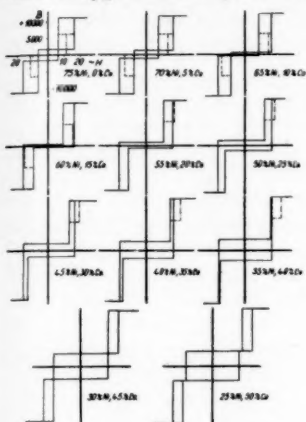
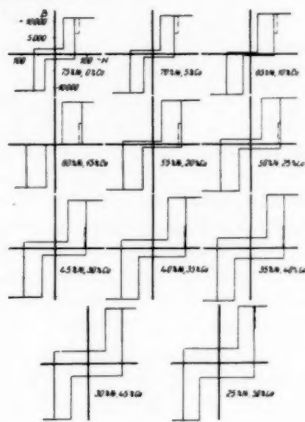


Fig. 19. Errechnete Perminvarschleifen. 25% Fe konstant.
 $H_{\text{elg. Fe}} = 3$; $H_{\text{elg. NiCo}} = 12$

Fig. 20. $H_{\text{elg. NiCo}}$ und $H_{\text{NiCo}} \rightarrow \text{Fe}$ veränderlich



Die Schleifen gehen mit steigendem Kobaltgehalt vom eingeschnürten über den ausgebauchten zum dreiteiligen Typ. Die Remanenz ist hierbei entsprechend Formel (3) (S. 131)

$$(6) \quad B_r = B_s - 2 \cdot B_{\text{Fe}}$$

gleich Sättigung minus dem doppelten Induktionsanteil des Eisens.

Verwenden wir auch für die Eigenfelder¹⁾ die Formel (5), so ergeben sich die Bestimmungsgrößen für $H_{\text{elg. Fe}}$ zu: $Z = 6$;

1) Die formale Ableitung der Eigenfelder oder „Koerzitivkräfte“ aus der Geometrie der Atome nur dieses Gitters (z. B. Fe) mag als Widerspruch zu der bevorzugten Wirkung der „nächsten Nachbarn“ empfunden werden. Abgesehen von der schon früher gemachten Einschränkung (Fußnote 2, S. 136) besagt der Ansatz jedoch nichts anderes, als daß es für alle zu einem Gitter gehörigen Atome eine bestimmte Feldgröße geben soll, die von dem Vektorfeld des anderen Gitters abspaltbar so wirkt, als ob sie ein Eigenfeld ist. Wie weit sich diese Feldgröße von der chemischen Zusammensetzung — also auch dem Vektorfeld des anderen Gitters — als unabhängig erweist, kann erst die

$M = 13$; $d = a$, und für $H_{\text{elg. Ni-Co}}$: $Z = 8$; M wie oben, entsprechend dem prozentualen Verhältnis des Nickel- und Kobaltgehaltes, zwischen 3 und 9; $d = \frac{a}{\sqrt{2}}$. Damit errechnen sich die Schleifen der Fig. 20.

Hierbei werden bei geringem Kobaltgehalt, entsprechend unserem Typenbild 5 ganz rechts, die Ni- und Co-Atome zu Trabanten des Eisens.

Wir haben bei diesen Überlegungen 4 Feldgrößen benötigt, nämlich 1. das Vektorfeld der Ni- und Co-Atome auf die Fe-Atome $H_{\text{NiCo} \rightarrow \text{Fe}}$, 2. das Vektorfeld der Fe-Atome auf die Ni- und Co-Atome $H_{\text{Fe} \rightarrow \text{NiCo}}$, 3. das Eigenfeld der Ni- und Co-Atome $H_{\text{elg. NiCo}}$ und 4. das Eigenfeld der Fe-Atome $H_{\text{elg. Fe}}$. $H_{\text{NiCo} \rightarrow \text{Fe}}$ und $H_{\text{elg. NiCo}}$ steigen mit wachsendem Kobaltgehalt entsprechend dem prozentualen Anteil des Nickels und Kobalts, während $H_{\text{Fe} \rightarrow \text{NiCo}}$ und $H_{\text{elg. Fe}}$ konstant bleiben, da wir die Voraussetzung machten, daß der Eisenanteil mit 25% unverändert bleiben soll.

Wir haben nun zwei verschiedenartige Perminvargebiete kennengelernt, die sich jedoch in ihren Schleifenformen grundsätzlich nicht unterscheiden. Das eine liegt bei niedrigem Kobaltgehalt, wenn die Ni-Co-Atome zu Trabanten der Fe-Atome werden, das andere bei höherem Kobaltgehalt; hier sind die Fe-Atome die Trabanten.

Die Grenze dieser beiden Gebiete ergibt sich aus folgenden Überlegungen: beschreiben wir das Schleifenstück von der Sättigung zur Remanenz, so werden bei einem gewissen noch positiven Feld H , wenn z. B. die Ni-Co-Atome Trabanten der Fe-Atome sind, die Ni-Co-Atome ein negatives Feld, von der Größe $H_{\text{elg. NiCo}}$, erhalten, weil ja $H_{\text{Fe} \rightarrow \text{NiCo}}$ dem angelegten Felde entgegengesetzt wird, und die Ni-Co-Atome klappen hinsichtlich ihres Magnetisierungsvektors in die dem angelegten

spätere Analyse an Hand der Erfahrung ergeben. Zur Erleichterung der physikalischen Vorstellbarkeit dieser „Eigenfelder“ sei z. B. an die Tatsache erinnert, daß die freie Drehbarkeit der Metallionen in hydratisierten Salzen nach J. H. van Vleck in erster Linie von der Symmetrie oder Unsymmetrie der elektrischen Felder, in denen sich die Ionen befinden, abhängt. Vgl. dazu auch die Bemerkungen von E. Vogt (Phys. Ztschr. 34. S. 207. 1933) zu dem ähnlich gelagerten Fall der Bahnkopplung bei großen Verdünnungen.

Anm. bei der Korrektur: Zu einer völlig analogen Anschauung einer geometrisch-wahlweisen Wirkung der Wechselwirkung ist in neuester Zeit R. Forrer, Journ. de Phys. et le Rad. (7) 4. S. 109. 1933, gekommen.

Felde entgegengesetzte Richtung um. Die Ni-Co-Atome sind also Trabanten der Eisen-Atome, wenn:

$$(7) \quad H = H_{\text{Fe} \rightarrow \text{NiCo}} - H_{\text{eig. NiCo}}$$

und ebenso umgekehrt die Fe-Atome Trabanten der Ni-Co-Atome, wenn:

$$(8) \quad H' = H_{\text{NiCo} \rightarrow \text{Fe}} - H_{\text{eig. Fe}}$$

ist. Die Grenze zwischen den beiden Perminargebieten ist also erreicht, wenn mit wachsendem Co-Gehalt $H = H'$ wird, oder wenn

$$(9) \quad H_{\text{Fe} \rightarrow \text{NiCo}} - H_{\text{eig. NiCo}} = H_{\text{NiCo} \rightarrow \text{Fe}} - H_{\text{eig. Fe}}$$

ist. Auf ähnliche Weise lassen sich auch die Grenzen für die verschiedenen *Schleifentypen* angeben. Betrachten wir nur das zweite Perminargebiet mit höherem Co-Gehalt, wenn also Fe Trabant von Ni-Co ist. Der *ingeschnürte* Typ unterscheidet sich vom *ausgebauchten* dadurch, daß bei ihm mit steigendem Feld zuerst die Fe-Atome und erst später die Ni-Co-Atome ein Feld erhalten, das ihrem Eigenfeld entspricht. Beim *ausgebauchten* Typ ist es *umgekehrt*. Hierdurch sind beim *ingeschnürten* Typ die *nichtausgesteuerten* Schleifen bis auf Null *ingeschnürt*, da bei diesem Feld nur die Trabanten, die bei abnehmenden Feld wieder in ihre ursprüngliche Lage zurückklappen, in die Feldrichtung umgeklappt waren, während beim *ausgebauchten* Typ die *nichtausgesteuerten* Schleifen die *Endremanenz* erhalten. Für den *ingeschnürten* Typ gilt also:

$$(10) \quad H_{\text{NiCo} \rightarrow \text{Fe}} + H_{\text{eig. Fe}} < H_{\text{Fe} \rightarrow \text{NiCo}} + H_{\text{eig. NiCo}}$$

und für den *ausgebauchten* Typ:

$$(11) \quad H_{\text{NiCo} \rightarrow \text{Fe}} + H_{\text{eig. Fe}} > H_{\text{Fe} \rightarrow \text{NiCo}} + H_{\text{eig. NiCo}}.$$

Für die *Grenze*, bei der mit steigendem Co-Gehalt der *ingeschnürte* in den *ausgebauchten* Typ übergeht, gilt demnach Formel:

$$(12) \quad H_{\text{NiCo} \rightarrow \text{Fe}} + H_{\text{eig. Fe}} = H_{\text{Fe} \rightarrow \text{NiCo}} + H_{\text{eig. NiCo}}.$$

Weiterhin geht mit steigendem Kobaltgehalt der *ausgebauchte* Typ in den *dreiteiligen* Typ über, wenn $H_{\text{NiCo} \rightarrow \text{Fe}}$ einen so großen Wert erreicht hat, daß infolge der Umpolung der Ni-Co-Atome die Fe-Atome sich in die *entgegengesetzte* Richtung umpolen müssen. Dies ist dann erreicht, wenn

$$(13) \quad H_{\text{NiCo} \rightarrow \text{Fe}} - H_{\text{eig. Fe}} = H_{\text{Fe} \rightarrow \text{NiCo}} + H_{\text{eig. NiCo}}$$

ist.

**Experimentelle Unterlagen
für den Überstrukturecharakter der Perminvare**

Bei sämtlichen von uns untersuchten Perminvarlegierungen zeigt die *Widerstandstemperaturkurve* bei 600—800° einen Knick (Fig. 21) ganz entsprechend den Untersuchungen von Grube¹⁾ am Cu—Au-System, wenn dort Überstruktur auftritt. Dieser

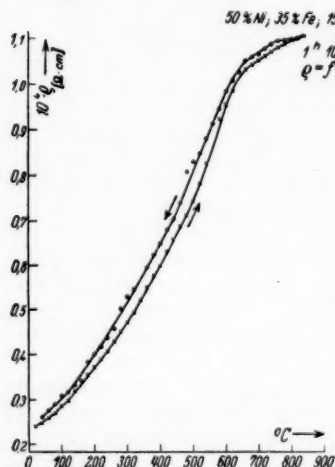


Fig. 21 Widerstandstemperaturkurve

Ein Platzwechsel der Atome im Gitter beansprucht naturgemäß eine gewisse Zeit. Daher erhält man *Perminvarcharakter nur nach langsamer Abkühlung oder durch Tempern*. Wie z. B. der Perminvartypus, sprich Überstrukturecharakter, durch Tempern herausgeholt werden kann, zeigt Fig. 22. Die erste Glühung betrug 1 Std. 1000° mit nachfolgender langsamer Abkühlung. Dabei ist der Perminvarcharakter nur schwach ausgebildet worden. Dann wurde 2 Tage bei 420° getempert; hierdurch wurde der Perminvarcharakter erheblich verbessert. Wir nähern uns bereits dem dieser Legierungszusammensetzung entsprechenden Endzustand. Umfangreiche derartige Temperungsversuche sind zur Zeit im Gange.

1) Vgl. z. B. U. Dehlinger u. L. Graf, *Ztschr. f. Phys.* **64**, S. 359. 1930.

Knick tritt bei langsam abgekühlten wie auch bei abgeschreckten Legierungen auf. Der Curiepunkt kann hierbei, je nach der Legierungszusammensetzung, unterhalb oder oberhalb dieser Temperatur liegen.

Aus diesem Verlauf der Widerstandstemperaturkurve kann man schließen, daß der Prozeß I (vgl. die vorstehende Arbeit S. 117), der die Voraussetzung für die Bildung von Überstruktur ist, beim Abkühlen stattgefunden hat. Mit steigender Temperatur zerfällt der dadurch geschaffene Zustand wieder zwischen 600 u. 800°. Ausführliche Versuche hierüber sind zur Zeit im Gange.

Die Anfangspermeabilität muß, wenn große Kopplung zwischen den Atomen herrscht, also bei Überstruktur, analog dem Modellversuch klein sein. Denn je größer die Kopplung ist, um so größer muß das magnetisierende Feld sein, um die Magnetisierungsvektoren in die Feldrichtung einzudrehen. Diese Anfangspermeabilität muß auch mit steigendem Feld konstant sein, da das Vektorfeld auf jedes gleichartige Atom bei Überstruktur gleich groß ist und daher kann ein Barkhausensprung

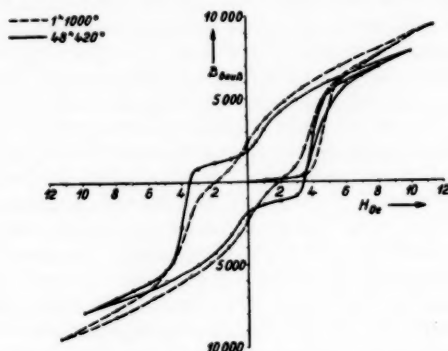


Fig. 22. Temperungsversuch

erst erzielt werden, wenn sämtliche Atome entweder Nickel + Kobalt oder Eisen, ein Feld entsprechend ihrem Eigenfeld erhalten.

Experimentell wurde schon früher festgestellt¹⁾, daß die Anfangspermeabilität mit steigendem Perminvarcharakter abnimmt. Sie nimmt auch mit steigendem Kobaltgehalt ab. Dies entspricht auch unserer Vorstellung, denn mit steigendem Kobaltgehalt nimmt das Moment und damit das Vektorfeld bzw. die Kopplung der Ni-Co-Atome auf die Fe-Atome zu.

Beobachtet man die Anfangspermeabilität einer abgeschreckten Legierung mit steigender Temperatur, so muß sie demnach auch kleiner werden, wenn der Platzwechsel der Atome sich vollzieht und wieder größer werden, wenn infolge der zunehmenden Temperaturbewegung die Überstruktur zerstört wird. Dieser Verlauf wurde auch von G. W. Elmen²⁾ gemessen.

1) H. Kühlewein, a. a. O.

2) G. W. Elmen, a. a. O.

Diskussion

Fragen wir uns nun zum Schluß noch einmal, was mit dem hier vorgeschlagenen Bild gewonnen ist: der Perminvarcharakter ist unseres Wissens bisher¹⁾ von keiner Seite befriedigend gedeutet worden. Die Ansicht von Elmen, daß eine bei hohen Temperaturen, homogene feste Lösung bei der Abkühlung in zwei Mischkristalle verschiedener Konzentration zerfällt, haben schon Messkin und Kussmann²⁾ abgelehnt, weil sie im Zustandsdiagramm keine Stütze findet. Die nächstliegende Hypothese wäre, in Anlehnung an die bisher im Kristallmagnetismus vorherrschende Spannungshypothese eine besondere — etwa durch Ausscheidungen im Sinne vergütbarer Legierungen bedingte — Spannungsverteilung anzunehmen, die eine gleichmäßige Verteilung zweier verschiedener, definierter Spannungszustände bedingte, die — nach diesen Anschauungen — eine entsprechende Verteilung der Koerzitivkräfte nach sich ziehen soll. Nach Kussmann und Scharnow hängt der Perminvareffekt in ähnlicher Weise mit dem Vorhandensein von Verunreinigungen zusammen, die bei hoher Temperatur in Lösung sind, durch die Wärmebehandlung aber zur Ausscheidung gebracht werden, und ihre Umgebung in einen lokalen Spannungszustand versetzen, während andere Bezirke unverspannt bleiben. Es soll der Perminvarcharakter um so besser ausgeprägt sein, je unreiner das Material ist. Unterlagen für die letzte Behauptung sind nicht angegeben und uns nicht bekannt. *Die Röntgendiagramme beweisen jedoch im Gegensatz zu allen angeführten Hypothesen ein vollkommen reines γ -Gitter ohne jede Verspannung.*

Unsere vorgegebene Deutung des Perminvarcharakters erklärt einerseits alle typischen Eigenschaften der Perminvare, andererseits steht sie mit keinen experimentellen Ergebnissen in Widerspruch.

Mit unserer Anschauung werden verständlich: die *Lage des Perminvargebietes* im Eisen-Kobalt-Nickel-System, da der Überstrukturcharakter am günstigsten mit 25% Fe angenommen wird; das *abweichende Verhalten der Neukurve* (Neukurve außer-

1) *Anm. bei der Korrektur:* In einer Arbeit von O. Dahl (Ztschr. f. Metallkunde 24. S. 107. 1932), die uns leider entgangen war, wird an Hand von Leitfähigkeitsmessungen die Frage erörtert, ob die magnetischen Eigenschaften von Permalloy auf feinsten Ausscheidungen oder auf Überstrukturcharakter beruhen. O. Dahl nimmt die Existenz der Verbindung FeNi_3 an und weist auf die Möglichkeit der Verbindung $\text{Fe}(\text{CoNi})_3$ hin.

2) W. S. Messkin u. A. Kussmann, Die ferromagnetischen Legierungen, Berlin 1932, S. 373.

halb der Schleife), das *Auftreten* und die *Lage* im Eisen-Kobalt-Nickel-System der verschiedenen *Schleifentypen*, sowie das *Ansteigen der Remanenz* und das *Absinken der Anfangspermeabilität* mit steigendem Kobaltgehalt und die *Änderung der Schleifenform* mit steigender *Aussteuerung*. Die genannten Eigenschaften waren ja die unmittelbaren Folgerungen aus unserer Anschauungsweise.

Im einzelnen können nun noch folgende Eigenschaften erklärt werden:

Konstante Anfangspermeabilität: bei einem normalen ferromagnetischen Material finden schon bei sehr kleinen Feldern irreversible Magnetisierungsvorgänge statt, die sich mit steigendem Feld in ihrer Anzahl vergrößern, entsprechend dem Verlauf der differentiellen Permeabilität. Anders ausgedrückt: bei einem normalen Material haben die verschiedenen Elementarteilchen, oder Kohärenzgebiete verschieden große Koerzitivkraft (etwa nach Art einer Maxwellverteilung). Teilchen mit sehr kleiner Koerzitivkraft ergeben bereits bei entsprechend kleinen Feldern einen irreversiblen Magnetisierungsanteil. Die Permeabilität ist *nicht* konstant. Bei allmählicher Annäherung an die Überstruktur aber erhalten alle Teilchen einer Atomart gleiche äußere Bedingungen, und damit gleiche Koerzitivkraft. Während also bei einem normalen Material die irreversiblen Magnetisierungsprozesse auf einen großen Feldbereich verteilt sind, konzentrieren sich diese beim Perminvar auf ein bzw. zwei oder drei konkrete Felder. Mit steigendem Feld finden zuerst nur reversible Magnetisierungsprozesse (Drehprozesse) statt: *die Permeabilität ist konstant und der Hysteresisverlust ist Null*. Erst bei einem bestimmten Feld setzen die irreversiblen Magnetisierungsprozesse ein. Hierdurch ist auch die früher beschriebene *definierte Koerzitivkraft* bzw. der eine einzige große Barkhausensprung verständlich. Ebenso wird es auch selbstverständlich, daß die Perminvare *nicht entmagnetisierbar* sind. Denn mit abnehmendem Wechselstrom bleibt man von einem bestimmten Augenblicke an mit dem Feldwert unterhalb des definierten Feldes des großen Barkhausensprunges. Man bleibt also auf einer Remanenz „hängen“.¹⁾ Nimmt man bei einem „entmagnetisierten“ Material die Neukurve in Sprüngen auf, so erhält man immer den Anstieg entweder von der positiven oder von der negativen Remanenz aus.

Nach unseren Überlegungen erscheint auch die *thermische Vorbehandlung* plausibel. Man erhält Perminvarcharakter,

1) H. Kühlewein, Phys. Ztschr. 33. S. 348. 1932.

spricht Überstruktur, nur bei langsamer Abkühlung oder Tempern, niemals aber bei Abschreckung, weil bei dieser der zeitbeanspruchende Platzwechsel nicht stattfinden kann.

Die starke Abhängigkeit der magnetischen Eigenschaften der Perminvare von ungleichmäßigen mechanischen *Verspannungen* wird durch unsere Vorstellung ebenfalls verständlich, wenn sie auch nicht als Beweis herangezogen werden kann: wird durch eine Verspannung die durch die Überstruktur bedingte definierte Koerzitivkraft gestört, so kommt entsprechend unserer Anschauung die Vorbedingung für den Perminvarcharakter in Fortfall.

Unterstellt man das hier entwickelte Bild als richtig — und alle bisher bekannten Erfahrungstatsachen erlauben das widerspruchsfrei — so haben wir *ein ganz besonderes Beispiel für die beiden Gedankengänge, die wir an den Anfang unserer Überlegungen gestellt haben, die Kopplung und die Überstruktur: für die Kopplung deshalb, weil wir mit einfachen magnetischen Mitteln in der Lage sind, die Kopplung kristallographisch oder chemisch miteinander verbundener Momente der verschiedenen Atome zu zerreißen.* Wir polen also gewissermaßen alle Momente einer Atomart einer Molekel gegenüber ihrer energetisch vorgeschriebenen Ruhelage, dem Grundzustand, um und heben sie in einen instabilen energetisch höheren Zustand. *Und vom Standpunkt der Überstruktur deshalb, weil wir hier das erste Beispiel einer Überstruktur zweier an sich schon ferromagnetischen Gitter vor uns haben.* Ein Blick auf die Tabelle der voraufgehenden Arbeit (S. 120) zeigt, daß derartige Beispiele bisher nicht bekannt waren¹⁾, und vielleicht liegt gerade in dem notwendigen Zusammentreffen aller drei Gesichtspunkte: *Trabantenhypothese, Überstruktur und Ferromagnetismus jedes einzelnen Gitters begründet, daß man erst so spät auf die eigenartigen und überraschenden Eigenschaften der Perminvarschleifen gestoßen ist.*

Selbstverständlich liegt die Frage nahe, wie weit die hier entwickelten Anschauungen verallgemeinerungsfähig sind. Die Logik fordert, daß die kristallographischen Anschauungen auf Einkristalle und Polykristalle einer einzigen Atomart übertragbar sein müssen. Aus dieser Übertragung folgen die magnetoelastischen Eigenschaften der Lage der Magnetisierungsvektoren von raum- und flächenzentrierten kubischen Gittern in dem Sinne, wie sie von den kristallographischen Theorien von Mahajani, Akulov, Becker u. a. vorausgesetzt und

1) Daß das System Fe-Co auch ohne Überstruktur verständlich ist, haben wir oben ausführlich dargelegt.

durch die Erfahrung (Becker-Kersten, Gerlach u. a.) bestätigt sind. Hierauf sei jedoch erst in einer späteren Mitteilung eingegangen, die die Magnetostriktion von reinen und Misch-Einkristallen und die Zug- und Druckabhängigkeit der Magnetisierungsintensität zum Gegenstand haben soll.

Zusammenfassung

Nach einem einleitenden Überblick über die Bedeutung der Feldwirkung benachbarter Atome aufeinander und der Überstruktur für die magnetischen Erscheinungen im allgemeinen (I. Mitteilung), wird auf Grund einer besonderen Modellvorstellung über die Wirkung des Kopplungsfeldes in einem Mischkristallgitter ferromagnetischer Komponenten mit Überstruktur eine Deutung des Perminvarcharakters gegeben. Dadurch werden verständlich: die konstante Anfangspermeabilität, das abweichende Verhalten der Neukurve, die verschiedenen beobachteten Schleifenformen der Perminvare (eingeschnürte, ausgedachte, dreiteilige Form) an sich, sowie die Abhängigkeit des Schleifentyps von der Legierungszusammensetzung und der Aussteuerungsfeldstärke, die Lage des Perminvargebietes im Eisen-Kobalt-Nickel-System und die Nicht-Entmagnetisierbarkeit der Perminvare.

Siemensstadt, im Dezember 1932.

(Eingegangen 10. März 1933)

**Die Analyse der Sekundärstrahlung
von Al, Ni, Ag und Au auf der
Ein- und Austrittsseite der Röntgenstrahlen**

Von Hans Schenck

(Gekürzte Dissertation)

(Aus dem Laboratorium für Medizinische Physik an der Chirurgischen
Universitätsklinik Göttingen)

(Mit 10 Figuren)

Zeichenerklärung

- AS Austrittsseite der Röntgenstrahlen,
 ES Eintrittsseite der Röntgenstrahlen,
 KW Kammerwert,
 kV Kilovolt,
 λ Wellenlänge,
 λ_0 Grenzwellenlänge,
 $\lambda_{\max} = \lambda_{\text{off}}$ im Spektrum maximal vertretene Wellenlänge,
 C bzw. Cell Cellophan,
 μ Dicke = 10^{-4} cm,
 D Dicke der Metallschicht,
 d Dicke der Cellophanschicht,
 T Dicke der im Strahlengang an der Austrittsseite
 sich insgesamt befindlichen Folien,
 G Grenzdicke für Photoelektronen im Element,
 G_p Grenzdicke für die aus den Elementen ausgelösten
 Photoelektronen in Cellophan,
 G_{III} Grenzdicke der Elektronen III. Art, d. h. von
 Elektronen, die die im Element ausgelöste charakteristische
 Wellenstrahlung in Freiheit setzt, im
 Element selbst,
 G_e Grenzdicke der im Element ausgelösten sekundären
 charakteristischen Wellenstrahlung im Element selbst,
 S gesamte Sekundäremission, bestehend aus Wellen-
 und Elektronenemission,
 c sekundäre charakteristische Wellenstrahlung,

- $S-c$ gesamte Elektronenemission,
 E_p nur durch Primärstrahlung ausgelöste Elektronenemission,
 E_{III} Elektronenemission, entstanden durch die im Element reabsorbierte sekundäre charakteristische Wellenstrahlung,
 E_{p+III} durch Primär- und sekundäre Wellenstrahlung ausgelöste Elektronenemission,
 I Intensität,
 α_p Absorptionskoeffizient der Primärstrahlung im Metall,
 μ_p Schwächungskoeffizient der Primärstrahlung im Metall,
 $\mu_{p,c}$ Schwächungskoeffizient der Primärstrahlung in der dem Metall vorgelagerten Cellophanschicht,
 μ_s Schwächungskoeffizient der Sekundärstrahlung im Metall,
 $\mu_{s,c}$ Schwächungskoeffizient der Sekundärstrahlung in der dem Metall vorgelagerten Cellophanschicht.

I. Aufgabe der vorliegenden Arbeit

ist es, die Emission von Al, Ni, Ag und Au, deren Verhalten in verschiedener Hinsicht als typisch erscheint, in Abhängigkeit von der Dicke des bestrahlten Elements und der Härte der erregenden Röntgenstrahlen an deren Eintrittsseite (ES) und Austrittsseite (AS) zu analysieren. Und zwar soll erstens, nach Abtrennen der sekundären Wellenstrahlung, die Elektronenemission in die von der Primärstrahlung direkt befreiten Elektronen und in diejenigen Elektronen zerlegt werden, die die im Element ausgelöste charakteristische Wellenstrahlung in Freiheit setzt (Elektronen III. Art). Zweitens sollen für Photoelektronen die Grenzdicken so genau wie möglich bestimmt werden, und drittens soll die Asymmetrie der Elektronenemission auf AS und ES untersucht werden.

II. Experimentelles

Als Strahlungen dienten die von Vette¹⁾ benutzten, sehr stark gefilterten, aber immerhin noch inhomogenen Strahlungen. Über die spektrale Breite jeder derselben gibt Fig. 1 von Vette Aufschluß.

Die Untersuchungsanordnung war derjenigen von Vette sehr ähnlich. Insbesondere war die Meßkammer I_2 für die Strahler dieselbe. Nennenswerte Änderungen waren nur die folgenden: die sekundär-strahlenden Folien konnten nicht allein auf der Austrittsseite der Röntgenstrahlen aus I_2 , sondern auch

auf deren Eintrittsseite an die Kammer gebracht werden, wodurch sich die Elektronenemission im ersten Falle auf ES, im zweiten auf AS messen ließ. Die Eintrittsblende für die Röntgenstrahlen bestand aus Blei von 1 cm Durchmesser und war auf der I_2 zugewandten Seite mit 0,2 mm dickem Cellon bedeckt, wodurch von den Bleirändern ausgehende Elektronen vom Eintritt in I_2 zurückgehalten wurden. Die Vergleichskammer I_1 , auf deren Ionisation die in I_2 beobachtete stets bezogen wurde, stand 16,5 cm vor I_2 im gleichen Strahlenbündel; 13,5 cm vor letzterer, also 3 cm hinter I_1 , befand sich eine Folientasche T . Für Untersuchungen auf AS, bei denen die Elektronen emittierenden Folien also an die Eintrittsseite von I_2 gebracht wurden, befanden sich daselbst und in T zusammen stets soviel Folien aus Metall und Cellophan, wie die Meßreihe maximal erforderte. Während der Meßreihe wurden dann die Folien nur zwischen T und I_2 hin- und hergebracht; es befanden sich also immer gleichviel Folien im Strahlenbündel, und Intensität wie Qualität der Strahlung blieben dadurch konstant. Dabei ist aber zu berücksichtigen, daß die bei T befindlichen Folien selbst in I_1 zurückstrahlen und dadurch eine erhebliche Fehlerquelle darstellen können. Zur Unterdrückung ihrer sekundären Elektronenstrahlung bildete 0,2 mm starkes Cellon die Rückwand von I_1 ; dieses vermag aber die charakteristische Sekundärstrahlung der in T befindlichen Folien nicht zurückzuhalten. Damit aber ihre Einwirkung innerhalb einer Meßreihe konstant und damit ohne Einfluß auf das Ergebnis blieb, mußten stets Folien von „Sättigungsdicke“ in T belassen werden, d. h. soviel Folien, daß weitere Steigerung ihrer Gesamtdicke keine nachweisbare Zunahme charakteristischer Sekundärstrahlung in I_1 mehr lieferte. In Ausnahmefällen, in denen diese Bedingung nicht erfüllt werden konnte, stand das Vergleichsgerät I_1 in einem zweiten Strahlenbündel.

Empfindlichkeitsänderungen der Elektrometer wurden wie bei Vette mit Hilfe eines γ -Strahlpräparates ausgeschaltet. Alle Meßergebnisse wurden als Vielfaches der reinen Luftionisation in I_2 bei Abwesenheit von sekundärstrahlenden Folien, d. h. als Vielfaches des Kammerwerts (KW) ausgedrückt.*)

*) Bezugsquellen: Die Al-Folien wurden von der Firma Rheinische Blatt-Metall A.-G., Grevenbroich-Niederrhein, in freundlichster Weise zur Verfügung gestellt, wofür ihr herzlichst gedankt sei. Cellon: Zelluloid-Verkaufsges. Berlin W 9, Linkstr. 25. Cellophan: Kalle & Co., Biebrich-Wiesbaden. Müller-Folien aus Ni, Ag und Au von Dr. Karl Mey, Charlottenburg. Bleche aus Ni, Ag und Au von Heraeus, Hanau.

III. Allgemeiner Charakter der Kurven für die Gesamtemission der bestrahlten Metalle ohne und mit Cellophanbedeckung in Abhängigkeit von der Dicke des Strahlers bei konstanter Primärstrahlung

Der Charakter der Kurven für Emission und auch derjenigen für Absorption durch Cellophan wird vollkommen bestimmt durch die Lage der erregenden Wellenlänge zu den Absorptionsbandkanten des bestrahlten Elements.

Die Kurve für die Gesamtemission S , die sekundäre Wellen- und Elektronenstrahlung enthält, in Abhängigkeit von der Dicke des Sekundärstrahlers, läßt sich auf zwei Typen zurückführen:

Typ A (Fig. 1). Ist die Primärstrahlung langwelliger oder wesentlich kurzwelliger als eine Bandkante des bestrahlten Elements, so daß in diesem gar keine oder unmerklich wenig charakteristische Sekundärstrahlung angeregt wird, so hat die Kurve S „Sättigungscharakter“: je nach der Härte der Erregerstrahlung geht S nach einigen wenigen μ Dicke bei der „Grenzdicke“ G_p in eine Horizontale über. Dies zeigte sich bei Al für alle verwandten Strahlungen, bei Ni oberhalb 120 kV, bei Ag für 20 kV und oberhalb von etwa 140 kV, bei Au gar nicht.

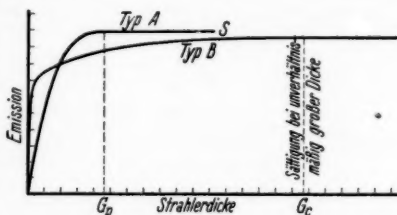


Fig. 1. Gesamtemission S ohne (A) und mit (B) Anregung charakteristischer Strahlung in Abhängigkeit von der Dicke des Strahlers, für eine beliebige Erregerstrahlung, schematisch

Typ B (Fig. 1). Liegt die erregende Wellenlänge in kurzwelliger Nachbarschaft einer Bandkante des bestrahlten Elements, so daß dessen charakteristische Sekundärstrahlung angeregt ist, so steigt S jenseits G_p weiterhin merklich an und erreicht „Sättigung“ erst bei einer verhältnismäßig großen Dicke G_c . Dies ist die „Sättigungsdicke“ der charakteristischen Strahlung, dadurch gekennzeichnet, daß Steigerung der Dicke des bestrahlten Elements keine nachweisbare Zunahme der Emission charakteristischer Strahlung mehr bringt. Dieser Kurventyp zeigte sich bei Al gar nicht, bei Ni von 20–100 kV, bei Ag zwischen 40 und etwa 140 kV und bei Au überall an ES; an AS wurde der Punkt G_c nicht erreicht.

Auch für die Absorption der Gesamtemission S durch Cellophan ergeben sich zwei Kurventypen:

Typ I (Fig. 2). Bei Nichtanregung charakteristischer Strahlung geht die Absorptionskurve bei G'_p in den Kammerwert über. Die Absorptionskurve ist diejenige für Elektronen.

Typ II (Fig. 2). Wird aber charakteristische Strahlung angeregt, so geht, je nach Absorbierbarkeit derselben in Cellophan, die Kurve von G'_p ab entweder in eine horizontale (*Typ IIa*) oder in eine mehr oder weniger fallende Kurve (*Typ IIb*) über.

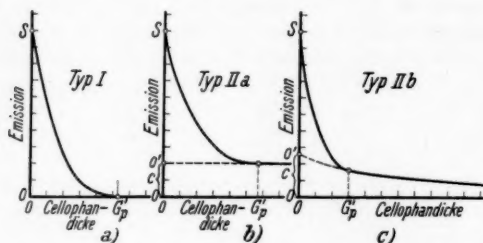


Fig. 2. Absorption der Gesamtemission S in Cellophan
a) ohne Anregung charakteristischer Strahlung
b) bei Anregung harter charakteristischer Strahlung
c) bei Anregung weicher charakteristischer Strahlung

Bei IIa liefert geradlinige Verlängerung den Schnittpunkt O' mit der Ordinatenachse; bei IIb ist die Kurve entweder mit hinreichender Genauigkeit exponentiell zu verlängern, oder es sind die unter IV behandelten genaueren Berechnungen anzusetzen, um O' zu erhalten. In beiden Fällen stellt SO' den Anteil der Elektronenemission, OO' den der charakteristischen Strahlung an der Gesamtemission S_0 bei unbedecktem Strahler dar. OO' wurde durchgehend mit c bezeichnet.

Die Schwächung der Primärstrahlung durch das Cellophan wurde besonders bestimmt und in Rechnung gesetzt. Sie betrug ungünstigstenfalls einige Prozent.

Die Absorptionskurven der Sekundärstrahlung wurden bei jedem der vier Elemente und bei jeder Primärstrahlung für eine Reihe von Foliendicken aufgenommen. Dadurch ließ sich folgendes bestimmen:

1. Bei Kurven vom Typ IIb ergaben die Meßreihen Mittelwerte zur Identifizierung der emittierten charakteristischen Strahlung;

2. die Emission charakteristischer Strahlung konnte in Abhängigkeit von der Foliendicke graphisch bestimmt werden, und hieraus konnten

3. die Gesamtemissionskurven S auf reine Elektronenemission reduziert werden.

IV. Die Absorption und Schwächung der charakteristischen Sekundärstrahlung

Diese tritt bei der benutzten Versuchsanordnung stets divergent aus der Metalloberfläche aus und wird in der die Oberfläche bedeckenden Cellophanschicht, die die Elektronenemission zurückhält, gefiltert. Es möge zunächst das Schwächungsgesetz für diesen Fall abgeleitet werden.

Fallen N_p -Quanten senkrecht auf die Cellophanschicht der Dicke d , so gelangen in die Metalltiefe x

$$N_p \cdot e^{-\mu_{p,c} \cdot d} \cdot e^{-\mu_p \cdot x}$$

Quanten. Wird im Bruchteil q aller Fälle, in denen ein Primärquant absorbiert wird, ein charakteristisches Strahlungsquant emittiert, so treten aus der Tiefenschicht x , dx

$$N_p \cdot e^{-\mu_{p,c} \cdot d} \cdot e^{-\mu_p \cdot x} \cdot q \cdot \alpha_p \cdot dx$$

charakteristische Strahlungsquanten in allseitig gleicher Richtungsverteilung aus. In einen zum Primärstrahl symmetrischen Raumwinkelbereich zwischen ψ und $\psi + d\psi$ treten nur

$$N_p \cdot e^{-\mu_{p,c} \cdot d} \cdot e^{-\mu_p \cdot x} \cdot q \cdot \frac{\alpha_p}{2} \cdot \sin \psi \cdot d\psi \cdot dx$$

Quanten; bis zum Austritt haben sie im Metall den Weg $x : \cos \psi$ und im Cellophan den Weg $d : \cos \psi$ zurückzulegen; es tritt der Schwächung wegen also nur der Bruchteil

$$e^{-\frac{\mu_s}{\cos \psi} \cdot x} \cdot e^{-\frac{\mu_{s,c}}{\cos \psi} \cdot d}$$

aus. Die Zahl N_c aller diffus aus dem Cellophan austretenden charakteristischen Quanten verhält sich also zur Zahl N_p der senkrecht auffallenden Primärquanten wie

$$\frac{N_c}{N_p} = q \cdot \frac{\alpha_p}{2} \cdot e^{-\mu_{p,c} \cdot d}$$

$$x=D \quad \psi = \frac{\pi}{2}$$

$$\int_{x=0} \int_{\psi=0} e^{-\mu_p \cdot x} \cdot e^{-\frac{\mu_s}{\cos \psi} \cdot x} \cdot e^{-\frac{\mu_{s,c}}{\cos \psi} \cdot d} \cdot \sin \psi \cdot d\psi \cdot dx.$$

Auf AS nimmt die Intensität der Primärstrahlung mit der Tiefe zu; wir erhalten also den Ansatz für AS, wenn wir das Vorzeichen von $\mu_{p,c} \cdot d$ und $\mu_p \cdot x$ positiv wählen. Wir rechnen daher künftig mit einer einzigen Formel, in der das obere

Vorzeichen für ES und das untere für AS gilt. Die Integration nach x liefert

$$\int_0^D e^{\mp \mu_p \cdot x} \cdot e^{-\frac{\mu_s}{\cos \psi} \cdot x} dx = \frac{1 - e^{-\left(\frac{1}{\cos \psi} \pm \frac{\mu_p}{\mu_s}\right) \cdot D \cdot \mu_s}}{\mu_s \cdot \left(\frac{1}{\cos \psi} \pm \frac{\mu_p}{\mu_s}\right)}.$$

Wir führen die Substitution

$$-\frac{Z}{\cos \psi} = y, \quad \cos \psi = -\frac{Z}{y}, \quad \sin \psi dy = -Z \cdot \frac{dy}{y^2}$$

ein, wobei Z folgende Einzelwerte haben kann:

$$\begin{aligned} Z_1 &= d \cdot \mu_{s,c}, & b_1 &= \frac{\mu_p}{\mu_s} \cdot Z_1 = \frac{\mu_p}{\mu_s} \cdot d \cdot \mu_{s,c}, \\ Z_2 &= D \cdot \mu_s + d \cdot \mu_{s,c}, & b_2 &= \frac{\mu_p}{\mu_s} \cdot Z_2 = \frac{\mu_p}{\mu_s} \cdot (D \cdot \mu_s + d \cdot \mu_{s,c}), \\ Z_3 &= D \cdot \mu_s, & b_3 &= \frac{\mu_p}{\mu_s} \cdot Z_3 = D \cdot \mu_p. \end{aligned}$$

Das Doppelintegral ist dann vermöge der Rekursionsformeln

$$\int U' \cdot e^y \cdot dy = U \cdot e^y - \int U \cdot e^y dy$$

und

$$\int V' \cdot \ln U \cdot dy = V \cdot \ln U - \int \frac{U'}{U} \cdot V \cdot dy$$

lösbar, in denen U und V Funktionen von y und U' und V' deren Ableitungen nach y darstellen. Führt man die Integration außerdem für $d=0$ durch, so folgt vermöge

$$\frac{(N_c)_d}{N_p} : \frac{(N_c)_{d=0}}{N_p} = \frac{(N_c)_d}{(N_c)_{d=0}} = \frac{I_d}{I_0}$$

für das Intensitätsverhältnis $I_d : I_0$ der divergent austretenden charakteristischen Strahlung

$$(1) \quad \frac{I_d}{I_0} = e^{-\mu_p \cdot c \cdot d} \cdot \frac{H(Z_1, b_1) - e^{\mp D \cdot \mu_p} \cdot H(Z_3, b_3)}{\pm \frac{\mu_s}{\mu_p} - \left(\frac{\mu_s}{\mu_p}\right)^2 \cdot \ln \left(\frac{\mu_p}{\mu_s} \pm 1\right) - e^{\mp D \cdot \mu_p} \cdot H(Z_3, b_3)},$$

was für Sättigungsdicke des Strahlers, also für $D=\infty$, an ES in

$$(2) \quad \frac{I_d}{I_0} = e^{-\mu_p \cdot c \cdot d} \cdot \frac{H(Z_1, b_1)}{\frac{\mu_s}{\mu_p} - \left(\frac{\mu_s}{\mu_p}\right)^2 \cdot \ln \left(\frac{\mu_p}{\mu_s} + 1\right)}$$

übergeht. (Für AS hat $D=\infty$ keinen Sinn.) In beiden letzten Formeln ist $E i(-Z) = \text{Integrallogarithmus}$

$$(3) \quad \left\{ \begin{aligned} H(Z, b) &= \frac{Z^2}{b^2} \\ &\cdot \left\{ \pm \frac{b}{Z} \cdot e^{-Z} + (1 \pm b) \cdot E i(-Z) - e^{\pm b} \cdot E i(-[Z \pm b]) \right\}. \end{aligned} \right.$$

Als Beispiel für die Leistungsfähigkeit der Formel mögen die Schwächungsmessungen der Ni-K-Strahlung für 40 und 60 kV an AS und für 20 und 60 kV an ES dienen. Als mittleren Schwächungskoeffizienten aller Ni-K-Linien in Ni setzen wir den von Kaye²⁾ angegebenen Wert $\mu_s = 56,3 \cdot \rho$ ein. Für die Dichte $\rho = 8,8$ wird dann $\mu_s = 496$. Durch besondere Messungen mit monochromatischen Strahlen ergab sich für Cellophan

$$\frac{\mu}{\rho} = 2,14 \cdot \lambda^3.$$

Bei einer Dichte von 1,52 und einer mittleren Wellenlänge aller Linien der Ni-K-Strahlung von $\lambda_{\text{eff.}} = 1,63 \text{ \AA}$ folgt dann $\mu_{s,c} = 14,1$. Die Schwächung der Primärstrahlung im Nickel wurde in jedem Einzelfalle besonders bestimmt. In Tab. 1 sind die beobachteten und die nach Formel (2) berechneten Werte gegenübergestellt. Sie gelten für ein bei 50 μ Cellophan beobachtetes I_0 .

Tabelle 1

Dicke des Cell. in μ	AS				ES			
	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.
50	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
100	0,84	0,83	0,91	0,89	0,86	0,88	0,87	0,86
150	0,73	0,71	0,81	0,81	0,76	0,77	0,78	0,75
200	0,62	0,63	0,72	0,74	0,68	0,68	0,69	0,65
250	0,56	0,57	0,65	0,66	0,61	0,60	0,62	0,58
300	0,54	0,54	0,58	0,60	0,55	0,53	0,56	0,53
	40 kV $\mu_p = 107,6$		60 kV $\mu_p = 38,5$		20 kV $\mu_p = 559$		60 kV $\mu_p = 38,5$	

Man erkennt innerhalb der Meßfehlergrenzen recht gute Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung, aus der hervorgeht, daß einerseits 50 μ Cellophan zur Unterdrückung aller Elektronen im vorliegenden Fall völlig ausreichen, und daß sich andererseits die Reststrahlung eindeutig als charakteristische K-Strahlung des Ni erweist.

Entsprechendes gilt für die L-Strahlung beim Au; es erübrigt sich indessen, hierauf einzugehen.

V. Die Emission charakteristischer Sekundärstrahlung

Für ein und dieselbe Erregerstrahlung steigt deren Intensität mit der Dicke des bestrahlten Elementes an. Die Messungen wurden im allgemeinen nur auf solche Dicken ausgedehnt, die zur Ausschaltung der Elektronen III. Art nötig

Tabelle 2

Sättigungsdicke G_s für die charakteristische Strahlung im Element

Element	kV	Sättigungsdicke in μ	Strahlung Serie
Ni ES	40	36,5	} K
Ni AS	40	32,9	
Ni AS	60	34,8	
Ag ES	40	65	K
Au ES	20	6,4	} L
Au ES	40	8,8	
Au ES	60	11,2	
Au ES	80	9,2	
Au ES	> 100	165—175	K

waren (vgl. VI). Die Ergebnisse jener Messungen, die bis zur Sättigungsdicke G_s ausgedehnt wurden, sind in Tab. 2 zusammengestellt. Diese Sättigungsdicken stimmen mit den berechneten

hinreichend überein. Bei Au zeigte sich an AS selbst für 200 μ noch keine Sättigung. Das dürfte darauf beruhen, daß an AS die Intensität der Primärstrahlung mit der Tiefe der Schicht ansteigt, während sie an ES sinkt.

Die Emission der charakteristischen Strahlung in Abhängigkeit von der Härte der Erregerstrahlung zeigt Fig. 3 an ES von Au für verschiedene Schichtdicken. Während für die L-Strahlung schon bei etwa 10 μ Au Sättigung er-

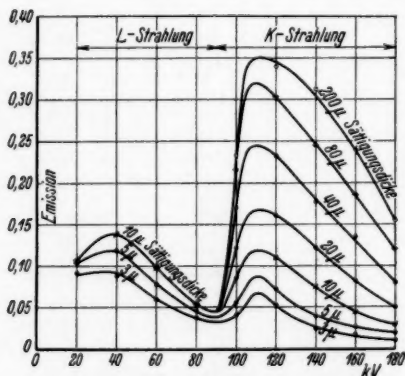


Fig. 3. Au, ES; Emission charakteristischer L- und K-Strahlung c in Abhängigkeit von der Dicke des Strahlers und der Erregerstrahlung

reicht ist, ist dies für die K-Strahlung erst kurz unter 200 μ der Fall.

Streustrahlung, die sich der charakteristischen Strahlung überlagert haben könnte, ist vermutlich ganz gering. Hierfür spricht der Umstand, daß für harte Strahlung die charakte-

ristische Strahlung des Ni bis auf Null abfällt. Ebensovienig konnte am Al bei harten Primärstrahlen sekundäre Wellenstrahlung nachgewiesen werden, wenn die Elektronenemission durch Cellophan unterdrückt war.

VI. Reduktion der Gesamtemission auf reine, durch Primärstrahlung ausgelöste Elektronenemission

Liefert die Messung der Gesamtemission den Kurventyp A, so ist eine Reduktion unnötig. Die erhaltenen Werte entsprechen reiner Elektronenemission. Dies gilt für Al stets; bei Ni oberhalb 120 kV; bei Ag für 20 kV und oberhalb etwa 140 kV; für Au gar nicht.

Liefert die Messung den Typ B, so ist vom Gesamtergebnis S jeweils der Wert c der beobachteten charakteristischen Strahlung abzuziehen. Ein Kriterium dafür, ob alsdann reine, von der Primärstrahlung ausgelöste Elektronenemission übrig bleibt, liefert die Konstanz der Differenz. Tab. 3 zeigt diese Rechnung am Beispiele des Ni, ES, 40 kV. Die beobachteten S -Werte (Spalte II) steigen bis zu einem Sättigungs-

Tabelle 3

I	II	III	IV	V
Dicke des Ni in μ	S	c	$S - c$	Abweichung von 62,75 in %
3,7	0,696	0,079	0,617	- 1,7
5,55	0,722	0,105	0,617	- 1,7
7,4	0,743	0,126	0,617	- 1,7
9,25	0,767	0,145	0,622	- 0,9
11,1	0,790	0,159	0,631	+ 0,6
12,95	0,808	0,171	0,637	+ 1,5
14,8	0,823	0,185	0,638	+ 1,7
16,65	0,835	0,196	0,639	+ 1,8
18,5	0,846	0,209	0,637	+ 1,5
20,35	0,856	0,218	0,638	+ 1,7
20,0	0,854	0,216	0,638	+ 1,7
21,85	0,862	0,229	0,633	+ 0,9
25,55	0,874	0,245	0,629	+ 0,2
31,1	0,883	0,2575	0,6255	- 0,3
36,65	0,886	0,262	0,624	- 0,6
(G.) 40,35	0,894	0,270	0,624	- 0,6
49,25	0,894	0,270	0,624	- 0,6
60,35	0,894	0,270	0,624	- 0,6
80,35	0,894	0,270	0,624	- 0,6
100,35	0,894	0,270	0,624	- 0,6
300,35	0,894	0,270	0,624	- 0,6

werte von etwa 40μ an. Subtrahiert man die beobachtete charakteristische Strahlung (Spalte III), so schwankt die Differenz (Spalte IV) nur um $\pm 1,8\%$ (Spalte V) um den Mittelwert 62,75. Hier ist der Rest ($S - c$) also offenbar reine, von der Primärstrahlung ausgelöste Elektronenemission E_p .

Es kann nun aber auch der Fall eintreten, daß die geschilderte Differenzbildung keineswegs eine Gerade liefert. Als typisches Beispiel hierfür diene die Emission an ES von Au bei 120 kV (Tab. 4). Die Differenz ($S - c$) in Spalte II zeigt den erwähnten, ausgeprägten Anstieg. Es liegt nun die Vermutung nahe, daß er durch Elektronen III. Art bewirkt werde. Alsdann gilt folgende Überlegung: bei Verwendung monochromatischer Primärstrahlung könnte man das Elektronenemissionsvermögen K der charakteristischen Strahlung direkt bestimmen, indem man das Element mit dieser bestrahlt. Man hätte dann die für jede Dicke beobachteten Werte von c mit K zu multiplizieren und von ($S - c$) abzuziehen. Ober-

Tabelle 4

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Dicke des Au in μ	$S - c$	c	$7,63 \cdot c$	$(S - c) - 7,63 \cdot c$	$(S - c) : (1 + k \cdot c)$ für		
					$k = 0,0100$	$k = 0,0116$	$k = 0,0132$
1,3	5,420	0,030	0,230	5,190	5,25	5,24	5,20
2,3	6,355	0,045	0,340	6,015	6,08	6,03	6,00
3,3	6,744	0,056	0,425	6,319	6,38	6,32	6,27
5,3	7,063	0,077	0,585	6,478	6,55	6,48	6,41
7,3	7,206	0,094	0,715	6,491	6,60	6,50	6,42
G_p 9,3	7,345	0,105	0,800	6,545	6,64	6,54	6,44
12,3	7,475	0,125	0,955	6,520	6,64	6,52	6,42
17,3	7,700	0,150	1,145	6,555	6,70	6,56	6,43
22,3	7,879	0,171	1,30	6,579	6,73	6,58	6,43
27,3	8,076	0,194	1,48	6,596	6,78	6,595	6,43
37,3	8,355	0,225	1,71	6,625	6,80	6,605	6,43
47,3	8,550	0,250	1,91	6,640	6,83	6,625	6,43
57,3	8,680	0,270	2,06	6,620	6,83	6,62	6,40
77,3	8,880	0,300	2,28	6,600	6,83	6,59	6,37
97,3	9,001	0,319	2,425	6,576	6,83	6,57	6,33
107,3	9,045	0,325	2,475	6,570	6,83	6,57	6,33
117,3	9,081	0,329	2,50	6,581	6,84	6,57	6,33
137,3	9,146	0,334	2,54	6,606	6,87	6,60	6,35
157,3	9,182	0,338	2,575	6,617	6,87	6,60	6,35
177,3	9,200	0,340	2,58	6,620	6,87	6,60	6,36
197,3	9,210	0,340	2,58	6,630	6,87	6,61	6,37
Mittel für Konstanz oberhalb G_p				6,592		6,585	

H. S.
halb
gera
hier
Inde
(S -
halb
Kur
Emission
Gesamtwerte der Elektronen III. Art
0 G_m

c-W
rist
Der

ode

All

30-

halb der Grenzdicke G_p für Photoelektronen wäre dann ein geradliniger Verlauf zu erwarten. Bei der Inhomogenität der hier verwandten Primärstrahlung ist dieser Weg nicht gangbar. Indessen führen folgende zwei Methoden zum Ziel.

1. Die Differenz zweier beobachteter Emissionswerte $(S - c)_A - (S - c)_B$ für die Dicken A und B (Fig. 4) muß innerhalb eines kleinen Bereiches, innerhalb dessen die $(S - c)$ -Kurve als geradlinig gelten darf, der Differenz der zugehörigen

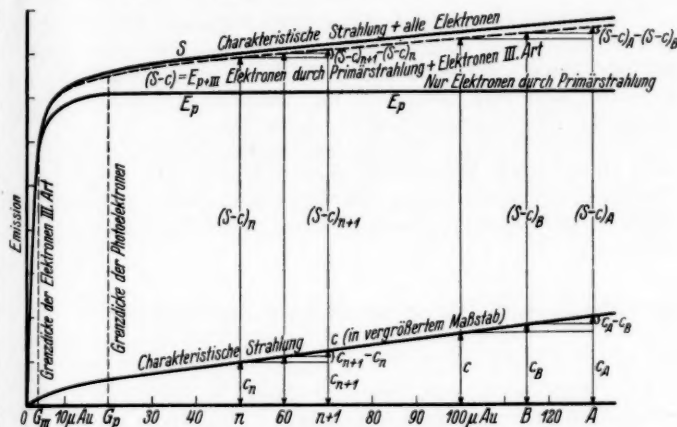


Fig. 4. Emission bei Anregung charakteristischer Strahlung in Abhängigkeit von der Dicke des Strahlers; schematisch, zur Ermittlung der Emission E_p durch Primärstrahlung allein

c -Werte proportional sein, da ja die reabsorbierte charakteristische Strahlung die Elektronenemission III. Art bedingt. Der Proportionalitätsfaktor muß das gesuchte K sein; d. h.

$$(S - c)_A - (S - c)_B = K \cdot (c_A - c_B),$$

oder

$$K = \frac{(S - c)_A - (S - c)_B}{c_A - c_B}.$$

Allgemein gilt dann

$$K = \frac{(S - c)_{n+1} - (S - c)_n}{c_{n+1} - c_n}.$$

Zur Prüfung der Methode wurden für jede kV-Zahl etwa 30—40 dieser Quotienten gebildet und daraus der Mittelwert

für K bestimmt. Für die verschiedenen Primärstrahlungen ergaben sich bei Au die in Tab. 5 verzeichneten Werte von K .

Tabelle 5
Werte für K bei Au

kV	80	100	120	140	160	180
AS	7,27	7,10	7,65	6,56	7,60	7,36
ES	—	7,63	7,63	6,88	6,56	7,04

Multipliziert man nun die c -Werte (Spalte III von Tab. 4) mit $K = 7,63$ und zieht man das Produkt von $(S - c)$ ab, so erhält man (Spalte V) oberhalb $9,3 \mu$ Au Werte, die innerhalb $\pm 1\%$ konstant sind und die *reine, nur durch die Primärstrahlung ausgelöste Elektronenemission* E_p darstellen.

2. Setzt man die Primärstrahlungsintensität gleich 1, so wird die gesamte Elektronenemission durch $1 + c$ erregt. Jedoch haben Primärstrahlung und Sekundärstrahlung verschiedene Emissionsvermögen. Deshalb ist c mit einem Proportionalitätsfaktor

$$k = \frac{K}{E_p}$$

zu multiplizieren. Es ist zu erwarten, daß dann

$$(S - c) \cdot \frac{1}{1 + k \cdot c} = E_p$$

wird. Man hat hierbei durch Probieren zu bestimmen, für welchen Wert von k das E_p oberhalb G_p konstant wird. Dies geschah in den Spalten VI bis VIII der Tab. 4 für $k = 0,0100$; $0,0116$; $0,0132$. Man erkennt, daß die beste Konstanz von E_p für $k = 0,0116$ erreicht wird, nämlich innerhalb $\pm 1\%$. Die Methode ist sehr empfindlich: für die beiden anderen ausprobierten Werte tritt der Gang von E_p mit μ deutlich zutage. Wesentlich ist, daß die Mittelwerte für die nach beiden Methoden erhaltenen E_p -Werte auf wenige Promille übereinstimmen. Für K liefert die zweite Methode $k \cdot E_p = 0,0116 \cdot 658,5 = 7,64$ wiederum in guter Übereinstimmung mit der ersten.

Die Anwendung der beschriebenen Reduktionsmethoden lieferte bei Ag für K die Werte der Tab. 6.

Tabelle 6
Werte für K bei Ag

kV	40	60	80	100	120
AS	—	—	2,45	2,11	3,22
ES	0,38	0,93	0,93	0,91	—

VII. Der Anteil der verschiedenen Tiefenschichten an der Elektronenemission

Durch Variation der Strahlerdicke und, falls nötig, Subtraktion der charakteristischen Strahlung c bzw. Anwendung des Reduktionsverfahrens erhält man die in Tab. 7 zusammengestellten Grenzdicken G_p in μ des betreffenden Elements für die von der Primärstrahlung allein ausgelösten Photoelektronen.

Tabelle 7

Grenzdicken G_p in μ für die Photoelektronen im Element

Element	20	40	60	80	100	120	140	160	180 kV
Al AS . . .	< 7	< 7	12,0	23,0	33,0	41,9	49,2	55,9	61,0
Al ES . . .	< 7	< 7	< 7	11,0	17,8	23,9	29,5	34,8	40,0
Ni AS . . .	2,0	3,9	6,8	9,5	12,1	14,5	16,7	18,55	20,2
Ni ES . . .	2,0	3,9	6,7	9,0	11,2	13,0	14,6	16,0	17,2
Ag AS . . .	—	—	3,2	6,0	8,7	11,3	13,9	16,1	18,0
Ag ES . . .	—	—	3,2	6,0	8,7	11,3	13,9	16,1	18,0
Au AS . . .	—	—	—	2,0	3,6	6,1	9,7	13,0	16,3
Au ES . . .	—	—	—	—	3,2	6,1	8,7	10,8	12,8

Ebenso kann man durch Filterung mit Cellophan die Grenzdicken G_p' der durch die Primärstrahlung befreiten Elektronen in diesem ermitteln (vgl. III, Kurventyp I, IIa und IIb). Die Ergebnisse zeigt Tab. 8.

Tabelle 8

Grenzdicken G_p' in μ

für die aus den Elementen ausgelösten Photoelektronen in Cellophan

Element	20	40	60	80	100	120	140	160	180 kV
Al AS C . .	< 25	< 25	25	40	50	63	85	112	143
Al ES C . .	< 25	< 25	25	25	28	35	45	62	85
Ni AS C . .	< 25	< 25	25	40	55	73	95	117	140
Ni ES C . .	< 25	< 25	25	37	50	62	78	100	120
Ag AS C . .	< 25	25	30	40	50	62	92	118	149
Ag ES C . .	< 25	25	30	36	45	58	77	107	140
Au AS C . .	—	—	—	40	55	75	96	120	145
Au ES C . .	< 25	< 25	25	40	55	75	96	120	145

Beide Tabellen weisen einen Anstieg der Grenzdicken mit der Härte der Primärstrahlung auf, da die kinetische Energie der Photoelektronen mit der Erregerfrequenz wächst. Je leichter das Atomgewicht des Strahlers ist, desto deutlicher zeigt sich, daß die Grenzdicken auf AS größer sind als auf ES. Dies

dürfte auf die Richtungsverteilung der Photoelektronen zurückzuführen sein, deren Komponente in Primärstrahlrichtung überwiegt.

Setzt man die Dichte des Cellophans gleich 1,52, die der Luft von 1 Atm. und $+18^{\circ}\text{C}$ gleich 0,00121, so erhält man den Wirkungsbereich der Elektronen in Zentimeter Luft, wenn man die Werte der Tab. 8 mit $1,52 \cdot 10^{-4} : 0,00121 = 0,125$ multipliziert. Führt man das für Al, AS durch, so erhält man Werte, die für harte Strahlen genau mit den von Küstner³⁾ untersuchten Wirkungsbereichen der an Luft ausgelösten Elektronen übereinstimmen. Für langwelligere Strahlen sinken die errechneten Werte unter die von Küstner, und zwar bis zu 5% bei 60 kV. Diese kleine, mit der Wellenlänge steigende Abweichung beruht darauf, daß für längere Wellenlängen Abtrennungsarbeit und Geschwindigkeitsverluste der Elektronen im Al immer mehr ins Gewicht fallen.

Bildet man das Verhältnis der Grenzdicken von Element zu Element (Tab. 9), so erhält man für das Mittel aus AS und ES gute Übereinstimmung mit dem reziproken Dichteverhältnis, wenn

Tabelle 9
Massenproportionalität der Grenzdicken

kV	60	80	100	120	140	160	180	Mittel AS	Mittel ES	Mittel AS + ES	Rezipr. Dichte
Au/Al AS	—	0,09	0,11	0,15	0,20	0,23	0,27	0,17			0,14
Au/Al ES	—	—	0,18	0,26	0,29	0,31	0,32		[0,27]	0,17	0,14
Au/Ni AS	—	0,21	0,30	0,42	0,58	0,70	0,81	0,50			0,46
Au/Ni ES	—	—	0,29	0,47	0,60	0,67	0,74		0,55	0,53	0,46
Au/Ag AS	—	0,33	0,41	0,54	0,70	0,81	0,90	0,61			0,55
Au/Ag ES	—	—	0,37	0,54	0,62	0,67	0,71		0,58	0,60	0,55
Ag/Al AS	0,27	0,26	0,26	0,27	0,28	0,29	0,29	0,27			0,26
Ag/Al ES	—	0,55	0,49	0,47	0,47	0,46	0,45		[0,48]	0,27	0,26
Ag/Ni AS	(0,47)	0,63	0,72	0,78	0,83	0,87	0,89	0,79 (0,74)			0,84
Ag/Ni ES	(0,48)	0,67	0,78	0,87	0,95	1,01	1,04		0,89 (0,83)		0,84
Ni/Al AS	(0,57)	0,41	0,37	0,35	0,34	0,33	0,33	0,33 (0,39)			0,30
Ni/Al ES	—	0,82	0,63	0,53	0,49	0,46	0,43		[0,56]	0,33	0,30
Al/C AS	—	0,57	0,66	0,66	0,58	0,50	0,43	0,57			0,56
Al/C ES	—	0,44	0,63	0,68	0,65	0,56	0,47		0,57	0,57	0,56
Ni/C AS	—	0,24	0,22	0,20	0,18	0,16	0,14	0,19			0,17
Ni/C ES	—	0,24	0,22	0,21	0,19	0,16	0,14		0,19	0,19	0,17
Ag/C AS	0,11	0,15	0,17	0,18	0,15	0,14	0,12	0,15			0,145
Ag/C ES	0,11	0,17	0,19	0,19	0,18	0,15	0,13		0,16	0,155	0,145
Au/C AS	—	0,05	0,06	0,08	0,10	0,11	0,11	0,08			0,08
Au/C ES	—	—	0,05	0,08	0,09	0,09	0,09		0,08	0,08	0,08

man die herausfallenden, eingeklammerten Werte unberücksichtigt läßt. Das Ergebnis steht in guter Übereinstimmung mit Lenards⁴⁾ Gesetz der Massenproportionalität für „Absorption“ von Kathodenstrahlen.⁴⁾

Vergleicht man die Mittelwerte der Grenzdicken an AS und ES von Al mit den Angaben Lenards, so ergibt sich nach Tab. 10, Spalte VI, nach Lenard eine etwa 3,5 mal so große Grenzdicke. Dies dürfte in erster Linie darauf beruhen, daß Lenards Grenzdicken für den Normallauf gelten,

Tabelle 10

Vergleich der Grenzdicken für Al nach Lenard und Schenck

I	II	III	IV	V	VI
kV	$\lambda_{\text{eff.}}$	kV _{eff.}	Grenzdicken nach Lenard in mm	Grenzdicken nach Schenck in mm	Lenard Schenck
60	0,263	47	0,038	0,009	4,22
80	0,198	62	0,061	0,0176	3,48
100	0,160	77	0,083	0,0255	3,25
120	0,140	88	0,105	0,032	3,28
140	0,120	102	0,130	0,039	3,33
160	0,105	117	0,154	0,046	3,35
180	0,098	126	0,177	0,050	3,54

Mittel 3,49

während sich die in der Tiefe des Metalls durch die Röntgenstrahlen ausgelösten Photoelektronen allseitig ausbreiten. Da auch für letztere das Massenproportionalitätsgesetz gilt, so dürfte ganz allgemein für Röntgenphotoelektronen die Grenzdicke etwa 3,5 mal so klein sein wie die von Lenard für Normallauf angegebene.

Die Abhängigkeit der durch Primärstrahlung allein ausgelösten Elektronenemission von der Dicke des bestrahlten Elements zeigt die Fig. 5a—h an AS und ES von Al, Ni, Ag und Au. Die Emission an der Grenzdicke und oberhalb derselben wurde dabei stets gleich 1 gesetzt.

Von praktischer Bedeutung ist indessen, daß die Sättigungsdicke G_c größer ist als die Grenzdicke G_r der Photoelektronen. Wegen des beträchtlichen Anteils von Elektronen III. Art sind

⁴⁾ Daß Vette (a. a. O.) für Au/Al und für Au/Ni die Quotienten 0,38 bzw. 1,00 fand, liegt wohl am Einfluß der Elektronen III. Art, den er nicht eliminieren konnte.

infolgedessen bei Ag zwischen 40 und etwa 140 kV und bei Au überall wesentlich dickere Schichten an der Emission beteiligt. Definierte und vergleichbare Verhältnisse liegen nur dort vor, wo man dies berücksichtigt. Wie beträchtlich dieser Anteil der Elektronen III. Art sein kann, zeigen die Figg. 6 und 7 für AS und ES von Ag und Au. Wo Elektronen III. Art auftreten,

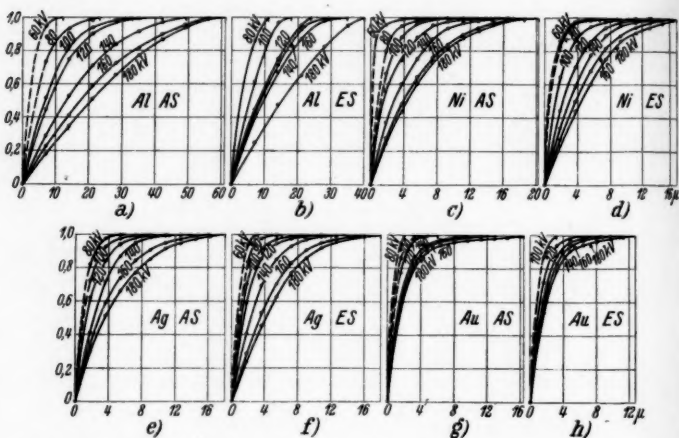


Fig. 5. Elektronenemission für Strahler verschiedener μ -Dicke in Bruchteilen der Elektronenemission der Grenzdicke G_p , für AS und ES von Al, Ni, Ag und Au und für Primärstrahlungen verschiedener Härte

teilt sich die Kurve jeweils in drei Äste. Der oberste stellt die Gesamtemission S einschließlich der charakteristischen Strahlung c dar, die gestrichelte mittlere Kurve E_{p+III} wird durch Abzug von c gewonnen und entspricht der gesamten Elektronenemission, während die unterste, von G_p ab horizontale, der Elektronenemission durch Primärstrahlung allein entspricht. Bei Au sind die Kurven der Platzerparnis wegen in dasselbe Koordinatensystem gezeichnet. Jede Koordinateneinheit entspricht 2 KW.

Bei Ag (Fig. 6) wurden die Messungen nicht bis zur Sättigungsdicke G_s ausgedehnt, bei Au wurden sie bis zu 197,3 μ durchgeführt (Fig. 7). Dabei wurde der Sättigungspunkt G_s zwar an ES erreicht, nicht aber an AS; die Gesamtemission steigt hier sogar oberhalb 200 μ offenbar weiterhin mit der Dicke des Strahlers proportional an.

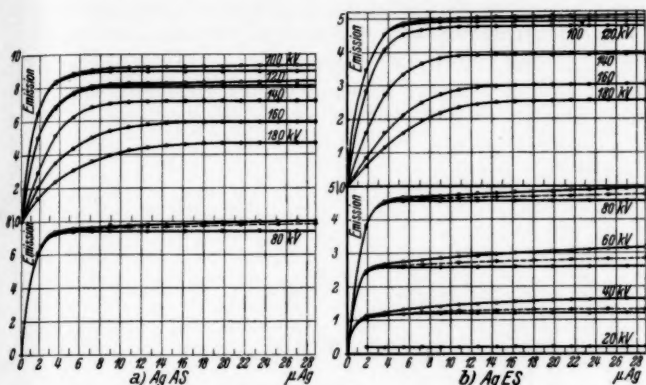


Fig. 6. Emission in Abhängigkeit von der Dicke des Strahlers bei konstanter Primärstrahlung für AS und ES von Ag
—○— S ; — — ⊖ — — $(S - c) = E_p + III$; —●— E_p

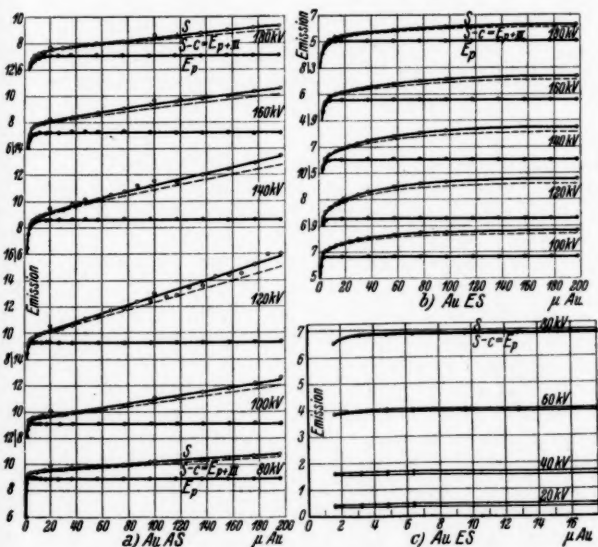


Fig. 7. Emission in Abhängigkeit von der Dicke des Strahlers bei konstanter Primärstrahlung für AS und ES von Au
—○— S ; — — — — — $(S - c) = E_p + III$; —●— E_p

VIII. Die Elektronenemission in Abhängigkeit von der Erregerfrequenz für Strahler verschiedener Dicke

1. *Al und Ni.* Die Ergebnisse an AS und ES zeigt Fig. 8a und b. Da bei beiden Metallen Emission von Elektronen III. Art nicht beobachtet wurde, so gelten sie für allein durch Primärstrahlung befreite Elektronen. Die oberste Kurve entspricht der Grenzdicke G_p und größeren Dicken, die anderen Kurven entsprechen geringeren Dicken des Strahlers. Die Kurven trennen sich immer bei jener Strahlenhärte, bei der

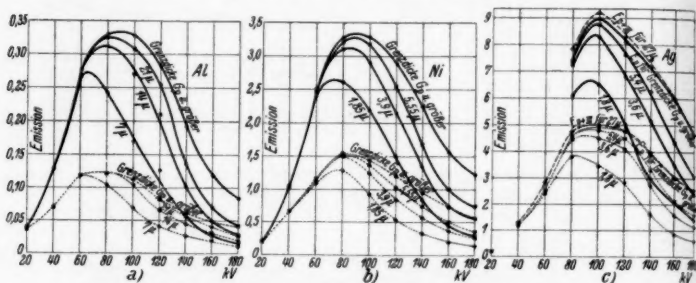


Fig. 8. Elektronenemission in Abhängigkeit von der Härte der Primärstrahlung für Strahler verschiedener Dicke an AS und ES von Al, Ni und Ag
 ————— AS; - - - - - ES

die benutzte Dicke kleiner ist als das entsprechende G_p . Dementsprechend ist die Lage des Maximums von der Strahlerdicke abhängig: für unendlich dünne Al-Strahler ergibt es sich extrapolatorisch an AS und ES etwa bei 52 kV, während es für Grenzdicke oder größere Dicken an AS bei etwa 88 kV und an ES bei etwa 75 kV liegt.

2. *Ag* (Fig. 8c). Hier gelten die 4 untersten Kurven ebenfalls für die durch Primärstrahlung allein bewirkte Elektronenemission, und zwar die 3 unteren für Dicken unterhalb, die vierte für Dicken $\leq G_p$. Für Strahlungen bis herauf zu etwa 140 kV treten bei Ag aber Elektronen III. Art in Erscheinung. Die gestrichelte Kurve stellt dementsprechend die gesamte Elektronenemission einschließlich der Elektronenemission III. Art für den Sonderfall von 27μ Ag dar. Der Abstand der gestrichelten Kurve von ihrer Nachbarkurve entspricht dem Anteil der Elektronen III. Art an der Gesamtemission bei dieser Dicke.

3. *Au.* Hier sind die Kurven der Platzersparnis wegen sowohl für AS (Fig. 9a) als für ES (Fig. 9b) in dasselbe

Koordinatensystem gezeichnet, und zwar so, daß für ES jedes Kurvensystem gegen das darunter wiedergegebene um 1 KW nach oben verschoben ist; an AS liegen jedoch nur die beiden unteren Kurvensysteme (1,6 und 4,8 μ) gegenüber den 5 oberen um 1 KW zu tief.

Betrachten wir zunächst ES (Fig. 9b). Ab etwa 90 kV spaltet sich jede Kurve in 2 Äste. Der untere entspricht den durch die Primärstrahlung allein befreiten Elektronen, der Abstand des oberen Astes vom unteren entspricht der Emission von Elektronen III. Art. Beim Übergang von dünnen zu dicken Schichten ändert sich der Charakter der Kurven sehr stark. Bei 1,6 μ Dicke entsteht nur so geringe charakteristische Strahlung und Elektronenemission III. Art, daß die Kurve ähnlich der Al-Kurve wird und nur das Normalmaximum zeigt. Mit zunehmender Strahlerdicke treten aber charakteristische K-Strahlung und dementsprechend Elektronenemission III. Art mehr und mehr hervor. Ab 6,4 μ Au hat die untere Kurve für Elektronenemission durch Primärstrahlung bereits ihre endgültige Gestalt mit dem zweiten Maximum, das der K-Photoelektronenemission entspricht. Für noch größere Dicken steigt diese nicht mehr an, wohl aber die Emission von charakteristischer Strahlung und daher auch die von Elektronen III. Art.

Bei der Messung an AS befanden sich bei 80 kV bereits soviel Goldfilter in der Tasche T, daß das Spektrum der Erregerstrahlung weitgehend gehärtet war. Infolgedessen war an AS bei 80 kV die Emission von charakteristischer K-Strahlung und von Elektronen III. Art bereits erheblich. Wo das Normalmaximum liegt, ließ sich nicht ermitteln, da aus Intensitätsgründen unter 80 kV nicht gearbeitet werden konnte. Das

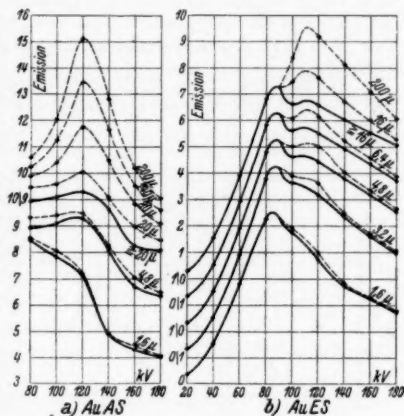


Fig. 9. Elektronenemission in Abhängigkeit von der Härte der Primärstrahlung für Strahler verschiedener Härte von AS und ES von Au

$$\text{---} \circ \text{---} (S - c) = E_p + \text{III};$$

$$\text{---} \bullet \text{---} E_p$$

durch Emission von *K*-Photoelektronen und das durch Elektronen III. Art bedingte Maximum liegt für AS bei der (ES gegenüber ebenfalls durch Au-Vorfilterung gehärteten) Strahlung von 120 kV.

IX. Die Asymmetrie der Elektronenemission

Bildet man den Quotienten aus der Elektronenemission an AS und ES, so erhält man die Asymmetrie. Al und Ni, bei denen es sich um die durch Primärelektronen allein aus-

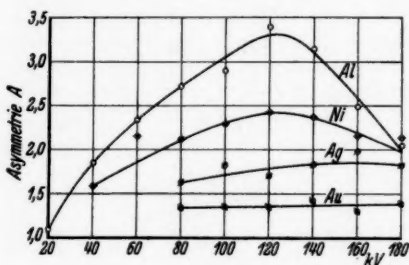


Fig. 10. Asymmetrie *A* in Abhängigkeit von der Erregerstrahlung, für verschiedene Strahler von Grenzdicke G_p

gelösten Photoelektronen handelt, zeigen für mittelharte Primärstrahlung ein ausgeprägtes Maximum. Es läge nahe, den Wiederabfall der Asymmetrie in Richtung höherer Frequenzen durch drei Einflüsse zu erklären:

1. Zu kleine Kammerdimensionen. Indessen geht aus den Filtermessungen der Elektronen in Cellophan und aus den von Küstner (a. a. O.) beobachteten Wirkungsbereichen hervor, daß dieser Einfluß höchstens 2—5% betragen haben kann und daher den Wiederabfall nicht erklärt;

2. Das Einschalten der Zusatzfilter in die Tasche *T* bewirkt, daß auf AS mit etwas härterer Strahlung gemessen wird als auf ES. Da bei Al-Strahlern aber höchstens 0,1 mm Al in *T* als Zusatz zu 4—11 mm Cu Vorfilter im Bereiche wieder abfallender Asymmetrie verwandt wurden, so scheidet auch diese Erklärung aus;

3. Rückstoßelektronen könnten gerade bei den leichtatomigen Strahlern eine Rolle spielen und mit steigender Frequenz mehr und mehr ins Gewicht fallen. Da sich aber niemals Streustrahlung nachweisen ließ, so müßte ihr Einfluß gering gewesen sein. Da sie überdies nur Vorwärtskomponente besitzen, so wäre eine Emissionszunahme mit der Frequenz auf AS zu erwarten. Auch sie erklären also den Wiederabfall der Asymmetrie nicht.

Zusammenfassung

1. Es wird die Elektronenemission der Elemente Al, Ni, Ag und Au in Abhängigkeit von der Härte der Röntgenstrahlung und von der Dicke der bestrahlten Elemente auf der Ein- und Austrittsseite derselben nach der Ionisationsmethode untersucht.

2. Als Erregerstrahlungen dienten die von Vette¹⁾) benutzten, sehr stark mit Cu und Al gefilterten Strahlungen einer zwischen 20 und 180 kV betriebenen Röntgenröhre mit Wolfram-Antikathode.

3. Als Grundlage für die Absorptionsanalyse der divergent aus der Metalloberfläche austretenden charakteristischen Strahlung mit Hilfe von Cellophan wird eine mathematische Formulierung für die Schwächungsgesetze gegeben.

4. Mit Hilfe der Absorptionsanalyse in Cellophan wird ermittelt, welcher Beitrag zur Gesamtemission entfällt auf a) charakteristische Sekundärstrahlung; b) nur durch die Primärstrahlung befreite Elektronenemission; c) Elektronen III. Art, die von der im Metall selbst durch reabsorbierte charakteristische Strahlung in Freiheit gesetzt werden. Der Beitrag der letzteren wächst mit der Strahlerdicke; bei großen Dicken kann er denjenigen der durch die Primärstrahlen allein ausgelösten über treffen.

5. Es werden Tiefenverteilung und Grenzdicken der Elektronen für die bestrahlten Metalle und Grenzdicken für Cellophan bestimmt; dabei wird das Massenproportionalitätsgesetz von Lenard bestätigt. Die von den Röntgenstrahlen im Metall ausgelösten, diffus austretenden Photoelektronen haben offenbar für alle Metalle eine 3,5 mal so kleine Grenzdicke wie die Lenardsche, für Normallauf geltende.

6. Die Emission sekundärer Streustrahlung wird nirgends beobachtet; sie ist bestimmt verschwindend klein im Vergleich zu den anderen Effekten.

7. Die Asymmetrie der durch Primärstrahlung ausgelösten Elektronen erweist sich in Abhängigkeit von der Härte der Röntgenstrahlen für Au als nahezu konstant. Indessen zeigt sich mit abnehmender Atomnummer des bestrahlten Elements ein immer deutlicher hervortretendes, sicher reelles Maximum, für das eine Erklärung noch aussteht. Mit sinkender Atomnummer wächst die Asymmetrie.

Die Arbeit wurde im Laboratorium für Medizinische Physik der Chirurg. Univers.-Klinik zu Göttingen durchgeführt. Wärmsten Dank schulde ich dem Leiter des Laboratoriums Herrn Prof. Dr. Küstner, der mir das vorliegende Problem stellte, für sein

unermüdliches Interesse und die Förderung, die er meiner Arbeit zuteil werden ließ. Die Durchführung der Untersuchung wurde ermöglicht durch Überlassen der Stabilivolteinrichtung von seiten der *Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft* an Herrn Prof. Küstner. Auch ihr sei mein wärmster Dank zum Ausdruck gebracht.

Literatur

- 1) E. Vette, *Ann. d. Phys.* [5] **5**. S. 929. 1930.
- 2) G. W. C. Kaye, *X-Rays*, London **1918**. S. 138.
- 3) H. Küstner, *Ann. d. Phys.* [5] **10**. S. 616. 1931.
- 4) P. Lenard, *Ann. d. Phys. u. Chem.* **56**. S. 255. 1895.

Göttingen.

(Eingegangen 24. März 1933, ungekürzt 27. Mai 1932)

Über den Mechanismus der Supraleitung

Von Carl Benedicks

(Mit 3 Figuren)

1. Einleitung

Für jede Theorie der gewöhnlichen metallischen Leitung — *Normalleitung* — ist in der *Supraleitung* ein Prüfstein entstanden. Wie allgemein erkannt, haben die ältere gaskinetische Elektronentheorie ebensowenig wie die daraus entstandenen neueren Varianten diese Prüfung bestehen können.¹⁾ Dagegen ergab die vom Verf.²⁾ im Jahre 1915 für die Normalleitung ausgebildete *phoretische* Betrachtungsweise ohne weitere Zusatzannahme das Zustandekommen der Supraleitung bei niedriger Temperatur. Nunmehr ist der Tatsachenbestand in bezug auf die Supraleitung stark vermehrt worden, und es ist deshalb jetzt eine nicht unwichtige Aufgabe, zu entscheiden, ob die phoretische Theorie in bezug auf Anwendbarkeit ab- oder zugenommen hat. Dies soll im folgenden geschehen.

2. Zurückblick

auf das Zustandekommen der jetzigen Vorstellungen

Um Raum zu ersparen, sei hier nur folgendes hervor-gehoben. W. Weber³⁾ gab im Jahre 1875 eine Theorie der metallischen Leitung, welche ein recht bemerkenswertes Moment enthält. Weber betont nämlich, 1. daß die Elektrizität sich nur in beschränktem Maß im Metall frei bewegen kann: sonst würde eine konstante Stromstärke nicht zustande kommen können und würden die Atome die der Stromarbeit proportionale Zunahme an lebendiger Kraft nicht aufnehmen können.⁴⁾

1) Vgl. R. Peierls, *Ergebnisse d. exakt. Naturwiss.* 11. S. 264. 1932; M. Born, *Moderne Physik*. Berlin 1933. S. 178.

2) C. Benedicks, (a) *Svensk kem. tidskr.* 27. S. 136. 1915; (b) *Jahrb. d. Rad. u. Elektron.* 13. S. 351. 1916.

3) W. Weber, *Pogg. Ann.* 156. S. 1 (32). 1875.

4) Merkwürdigerweise sollten nahezu 40 Jahre verfließen, bis durch L. Decombe, *J. d. Phys.* [5] 4. S. 116. 1914 die Aufmerksamkeit wieder darauf gerichtet wurde, daß die Annahme von freien Elektronen das Auftreten der Jouleschen Wärme nicht zu erklären vermag. Vgl. dazu

Aus diesem Grunde war es Weber klar, daß die Elektrizitätsteilchen 2. von den Atomen aufgenommen werden, und zwar nahm er an, daß sie in den *Ampereschen rotierenden Molekularströmen* teilnehmen.

Es sei somit festgestellt, daß die phoretische Auffassung wenigstens teilweise auf Weber zurückgeführt werden kann. In Vergessenheit geriet sein 2. Moment, nachdem Drude¹⁾ die Meinung ausgedrückt hatte, daß „gebundene Elektronen“ zwar für die Optik, nicht aber für die metallische Leitung eine Rolle spielen. Als Vorläufer der phoretischen Auffassung ist weiter F. Richarz²⁾ zu nennen, sowie auch K. Onnes³⁾ und W. J. de Haas.⁴⁾ Nach der genannten Arbeit von C. Benedicks⁵⁾ wurden ähnliche Vorstellungen von P. W. Bridgman⁶⁾ und von A. Einstein⁷⁾ vorgeführt.

Für die Entwicklung derjenigen Richtung, welche an gaskinetisch freien Elektronen noch festhält, dürfte es charakteristisch sein, daß man es nunmehr für nötig gefunden hat, „stark gebundene Elektronen“ wieder anzunehmen.⁸⁾

3. Näheres bezüglich der phoretischen Theorie

Für Einzelheiten der phoretischen Auffassung sei auf frühere Arbeiten hingewiesen.⁹⁾ Einige kurze Rekapitulationen sind aber für das Folgende nötig.

Ausgangspunkt war das Rutherfordsche Atommodell, wo es naheliegt anzunehmen, daß die äußeren Elektronen, die Valenzelektronen, bei der metallischen Leitung mitspielen

C. Benedicks, *Jahrb. d. Rad. u. Elektron.* **13.** S. 351. 1916; F. v. Hauer, *Phys. Z.* **18.** S. 149. 1917; W. Meissner, *Jahrb. d. Rad. u. Elektron.* **17.** S. 229. 1921, sowie R. Seeliger, *Enc. d. Math. Wiss.* **52.** H. 5. S. 777. Leipzig 1922.

1) P. Drude, *Ann. d. Phys.* **1.** S. 566. 1900; **3.** S. 370. 1900; *Phys. Z.* **1.** S. 161. 1900.

2) F. Richarz, *Z. anorg. Chem.* **58.** S. 356. 1908; **59.** S. 146. 1908.

3) H. K. Onnes, *Comm. Phys. Labor. Leiden* Nr. 133c. S. 43. 1913.

4) W. J. de Haas, *Proc. Acad. Amsterdam* **22.** S. 1110. 1914; *Le Journal de Phys. et le Radium* [6] **9.** S. 265. 1928.

5) C. Benedicks, a. a. O.

6) P. W. Bridgman, *Phys. Rev. (N.S.)* **9.** S. 269. 1917.

7) A. Einstein, *Gedenkboek H. Kamerlingh-Onnes, Leiden* 1922. S. 429.

8) Vgl. R. Peierls, a. a. O. — Näheres betreffend den geschichtlichen Teil vgl. C. Benedicks, *Arkiv f. matem., astron. o. fysik. (Stockholm)* Bd. 23 A, No. 20, S. 13.

9) C. Benedicks, (b) *Jahrb. d. Rad. u. Elektron.* **13.** S. 351. 1916; *Ingeniörsvetenskapsakademiens handl. Stockholm* **5.** S. 1 (108), 1921; „*Metallographic Researches*“, New York 1926, S. 10. *Ergebnisse d. exakt. Naturwiss.* **8.** S. 25. 1929.

können. Ebenso lag es nahe anzunehmen, daß unter Einwirkung eines äußeren elektrischen Feldes diese Elektronen von Atom zu Atom übergehen können, wenn der Abstand ein geringer ist.

Das wohl am meisten auffallende Resultat der phoretischen Auffassungsweise war, daß die *atomare Leitfähigkeit* κ_A eines Metalles (d. h. die mit der Anzahl der Atome dividierte spezifische Leitfähigkeit) als Faktor die Schwingungsfrequenz ν enthalten dürfte

$$\kappa_A = C \cdot \nu,$$

wo C einen Faktor darstellt, der als elektrische Leitungskapazität bezeichnet wurde. Es ergab sich, daß C , welche etwa ein Maß darstellt der Leichtigkeit mit der ein Atom Elektrizität aufzunehmen bzw. abzugeben fähig ist und demgemäß mit der Elektroaffinität des Metalles nahe verwandt ist — eine auffallend einfache, regelmäßige Beziehung zum periodischen System der Elemente entschleiert.¹⁾ Die höchsten C -Werte kommen den Alkalimetallen zu; dies hängt ohne Zweifel damit zusammen, daß diese Metalle ja auch in wäßriger Lösung besonders leicht Elektronen abgeben, d. h. ionisiert werden.

Für das Folgende wichtig war die Feststellung, daß C mit steigender Valenz stark abnimmt. Nach der phoretischen Auffassung ist dies leicht verständlich. „Wir können etwa sagen, daß die Wahrscheinlichkeit, daß bei einem Zusammenstoß zwischen zwei Atomen Elektrizität übergeht, eine große sein muß, wenn ein Elektron sofort überspringen kann (Valenz 1); bedeutend geringer aber, wenn die Atomkonstitution eine solche ist, daß nur eine gleichzeitige Abgabe von n -Elektronen (Valenz n) oder keine stattfinden kann“ (a. a. O. S. 364).

Über den Einfluß einer Temperatursteigerung von gewöhnlicher Temperatur besagt die phoretische Auffassung, daß der Widerstand mit dem freien Raum zwischen den Atomen (Kovolumen) steigen muß. Es ergibt sich daraus, daß der Widerstand in erster Annäherung mit der absoluten Temperatur proportional ansteigen muß, wie es die Erfahrung ergibt.²⁾

Betreffend den Einfluß einer Temperaturniedrigung ließ sich sagen, daß bei abnehmender thermischer Agitation die Atome sich einander nähern müssen, bis sie schließlich

1) Vgl. C. Benedicks, a. a. O. Fig. 4. Die Darstellung von κ_A wurde von E. Grüneisen weiter verbessert, indem er die Leitfähigkeit auf „korrespondierende Temperaturen“ bezog (Verh. d. D. Phys. Ges. 20. S. 53. 1918).

2) Vgl. W. Broniewsky, Journ. d. Chim. Phys. 4. S. 285. 1906.

„in Kontakt“ kommen, womit verstanden wird, daß die äußeren Elektronenbahnen einander berühren. Ist dies der Fall, muß ein Elektron unter Umständen von einem Atom zum benachbarten ohne weiteres — nicht nur in einzelnen Momenten, sondern zu jeder Zeit — übergehen können, nach dem in Fig. 1 gegebenen Schema. In einer solchen wellenförmigen Bahn muß

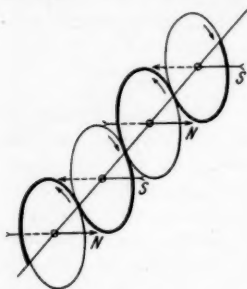


Fig. 1

der Widerstand unendlich klein werden — da wir ja in jeder dieser Elektronenbahnen eine widerstandslose Bewegung annehmen müssen. Dies ergibt, daß in dem Augenblick, d. h. bei der erniedrigten Temperatur, wo im Metallstück solch ein zusammenhängender, unendlich gut leitender Faden gebildet wird, auch der Widerstand zu einem unendlich kleinen Betrag plötzlich herabsinken muß. Und umgekehrt, solange noch im tief gekühlten Metall solch ein supraleitender Faden sich vorfindet, muß der Widerstand unendlich ge-

ring bleiben. In dem Moment aber, wo (der zunehmenden thermischen Bewegung zufolge) dieser unendlich gut leitende Faden auch nur an einer einzigen Stelle abgebrochen wird, muß der Widerstand auf einen endlichen, obschon geringen Wert hinaufspringen: das Metall geht vom supraleitenden zum normalleitenden Zustand über.

4. Die jetzigen Beobachtungen vom phoretischen Standpunkt

Abhängigkeit der Supraleitung der Metalle von der Valenz

Die zehn durch die Beobachtungen in Leiden und Charlottenburg bisher als Supraleiter festgestellten Metalle sind mit den zugehörigen Sprungpunkten¹⁾ in folgendem Schema des periodischen Systems fett eingetragen worden.²⁾

Aus diesem Schema geht nun die beachtenswerte, wie es scheint bisher übersehene Tatsache hervor, daß diejenigen Elemente, welche bisher Supraleitung ergeben haben, sich um die IV. Vertikalreihe des periodischen Systems herum gruppieren.

1) W. Meissner, *Ergebn. d. exakt. Naturwiss.* 11. S. 219. Berlin 1932.

2) Dies kurzperiodische Schema ist dasjenige, das vom Verf. früher als für die Normalleitung am geeignetsten bezeichnet worden ist [C. Benedicks, *Jahrb. d. Rad. u. Elektron.* 13. 351 (357). 1916]; es dürfte eine erheblich bessere Übersicht als die von W. Meissner benutzte langperiodische Form ergeben.

Schema

0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
0	H							
1	He	Li	B	C	N	O	F	
2	Ne	Na	Al	Si	P	S	Cl	
3	A	K	Ca	Ti	Va	Cr	Mn	FeCoNi
				1,77 ^a				
4		Cu	Zn	Ge	As	Se	Br	
				1,1 ^a				
5	Kr	Rb	Y	Zr	Nb	Mo	Ms	RuRhPd
					8,4 ^a	1 ^a (7)		
6		Ag	Cd	In	Sb	Te	J	
				3,37 ^a	3,69 ^a			
7	Xe	Cs	Ba	La, Ce...Yb, Hf	Ta	W	Re	OsIrPt
					4,38 ^a			
8		Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	
			4,12 ^a	2,38 ^a	7,26 ^a			
9	Nt		Ra	Th	Pa	U		
				1,43 ^a				

Um dies noch deutlicher hervorzuheben, sind unten für jede Vertikalreihe des periodischen Systems die Anzahl der Elemente angegeben, welche als Supraleiter zur Zeit anerkannt worden sind:

Vertikalreihe . .	0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Anzahl Supraleiter	0	0	1	3	4	2	1	0	0

Die Gruppierung in und um die IV. Reihe herum ist auffallend.

Um diese Frage nun phoretisch zu beleuchten, wollen wir uns ein typisch 4wertiges Metall vorstellen. Darunter wird ja verstanden, daß das Atom entweder *gleichzeitig 4 Elektronen abgibt, oder aber keine Elektronen*. Wie es schon hervorgehoben wurde, ist dann die Wahrscheinlichkeit gering, daß bei den momentanen Kontakten zwischen zwei Atomen — also im normalleitenden Zustand — diese Gruppe von 4 Elektronen von einem zum anderen Atome übergehen kann; die Leitungskapazität des Metalles ist demgemäß eine niedrige.

Wenn aber bei dem supraleitenden Zustande, wegen der Abnahme der thermischen Agitation, nach unseren Voraussetzungen ein permanenter Kontakt der Elektronenbahnen zustande gekommen ist zwischen einem Atom *A* und, sagen wir, vier Nachbaratomen B_1, B_2, B_3, B_4 , dann liegt die Sache ganz anders. Es besteht ja dann die Möglichkeit, daß *A* mit jedem der benachbarten Atome *B* auch elektrisch verbunden wird, indem jede der Elektronenbahnen von *A* mit einer speziellen der 4 Elektronenbahnen von $B_1 \dots B_4$ gekoppelt wird. Es wird dadurch *A* in elektrischer Hinsicht mit den benachbarten

Atomen *B* viel sicherer gekoppelt, als im Falle, daß die Valenz der Atome eine niedrigere ist.

Es braucht wohl kaum hervorgehoben zu werden, daß diese Darstellungsweise ja eine bewußt schematisierte ist. Nach der Meinung des Verf. ist es aber wichtig, auf diesem Gebiet so anschauliche Vorstellungen zu entwickeln wie nur möglich: um so schärfer treten in Zukunft eventuelle Unstimmigkeiten mit der Erfahrung hervor und sind dann leichter zu entfernen.

Wir können mit anderen Worten sagen: bei einer von 1 ansteigenden Valenz der Atome besteht in steigendem Grade die Möglichkeit, daß bei verschwindender thermischer Agitation die Elektronenbahnen sich so einstellen, daß eine gute elektrische Elementarkopplung zustande kommt.

Demgemäß würde man ja erwarten können, daß die Tendenz zur Supraleitung am größten wäre, sagen wir, in der VII. oder VIII. Reihe. Zu bemerken ist aber dabei einerseits, daß die Stabilität der über 4 steigenden Valenzen ja bekanntlich wieder abnimmt, andererseits, daß die Anzahl von 3 bis 5 Elektronenbahnen aus gittergeometrischen Gründen als ausreichend erscheinen kann, um eine elektrisch starke Kopplung herbeizuführen.

Es läßt sich nach unserem Gesichtspunkte fragen, ob es überhaupt möglich erscheint, daß ein einwertiges Metall supraleitend werden könnte. Die Antwort lautet, daß diese Möglichkeit besteht, aber gleichzeitig nur für eine einzige geometrische Richtung des Metalles: die Supraleitung ist demgemäß nur unter ganz speziellen Bedingungen zu erwarten, und es erscheint durchaus verständlich, daß Supraleitung bisher an einem einwertigen Metall nicht beobachtet wurde.

Die festgestellte Tatsache, daß die Tendenz zur Supraleitung in der Nähe der IV. Reihe am größten ist, stimmt also mit der phoretischen Voraussetzung qualitativ gut überein. Um aber in die Sache tiefer einzudringen, erscheint eine Kenntnis der Geometrie der äußersten (Valenz-)Elektronenbahnen der Elemente unbedingt notwendig. (Im Beginn des vergangenen Dezenniums glaubte man ja viel darüber zu wissen, diese Kenntnisse sind ja aber leider nicht mehr da!). Folgendes läßt sich aber nach dem nun Festgestellten aussagen. Die wesentlichen Eigenschaften eines Elementes, welche als für die Supraleitung bestimmend hinzustellen sind, dürften die zwei folgenden sein:

1. *Struktur des Atomgitters*, d. h. das auf die räumlichen Anziehungskräfte der Atome des Elementes zurückzuführende

Kristallsystem. — Dieser Faktor ist, wie Meissner¹⁾ hervorhebt, von maßgebendem Einfluß; eingehende Kenntnisse liegen vor.

2. Lage, Größe und Anzahl der äußeren Elektronenbahnen (Quantenbahnen) des Atoms. — Dieser Faktor ist zur Zeit so gut wie unbekannt; gerade die Supraleitung erscheint für dieses Studium besonders geeignet.

b) Supraleitung der Mischkristalle

Für den normalleitenden Zustand steigt bekanntlich der Widerstand eines Mischkristalles *A*, *B* immer beträchtlich mit dem *B*-Gehalt. Aus phoretischem Gesichtspunkt ist die Erklärung einfach diejenige, daß die Fremdatome *B* sozusagen *Kontaktfehler* verursachen können.²⁾ Es erscheint mit anderen Worten sehr unwahrscheinlich, daß bei dem momentanen Kontakt zwischen einem Atom *A* und einem fremden Atom *B* ein Elektronenübergang ebenso leicht stattfinden könnte wie zwischen zwei ähnlichen Atomen *A A* oder *B B*. Das Fremdmittel *B* ergibt deshalb immer einen gewissen *Zusatzwiderstand*, von dem gesagt werden kann, daß er im allgemeinen um so größer ist, je unähnlicher *B* und *A* sind.³⁾

Ganz anders liegt die Sache für den supraleitenden Zustand: hier muß die Möglichkeit bestehen, daß bei Abwesenheit von thermischer Agitation zwischen zwei Atomen *A* und *B* ihre Elektronenbahnen (ungeachtet des Unterschieds oder vielleicht gewissermaßen wegen des Unterschieds) *sich so ordnen*, daß eine gute elektrische Kopplung zustande kommt.

Dies bedeutet ja daß es für die Supraleitung keineswegs hinderlich zu sein braucht, daß im Metall *A* Fremdatome *B* eingelagert sind, d. h. die Möglichkeit der Supraleitung einer Mischkristallreihe ist aus phoretischem Gesichtspunkt verständlich.

Die weitere, durch die wichtigen Untersuchungen in Charlottenburg festgestellte Tatsache, daß ein Fremdmittel *B*, welches an sich leichter supraleitend ist (höheren Sprungpunkt besitzt), auch eine Erhöhung des Sprungpunktes der Mischkristallreihe verursacht, ist wohl schwierig voraus zu sagen. Da die Neigung eines Metalles zur Supraleitung aber wohl hauptsächlich darauf zurückzuführen ist, daß die äußeren Elektronenbahnen leicht zu-

1) W. Meissner, a. a. O.

2) Vgl. C. Benedicks, a. a. O. (b) S. 387 (Jahrb. d. Rad. u. Elektron. 13. S. 351. 1916).

3) C. Benedicks, Jernkontorets annaler 71. S. 35. 1916; A. L. Norbury, Trans. Faraday Soc. 16. S. 570. 1921; Journ. Inst. Metals 33. S. 92. 1925; vgl. auch W. Hume-Rothery, The Metallic State. S. 42. Oxford 1931.

gänglich (ausgesprochen peripherisch) sind, erscheint es jedoch recht plausibel, daß diese Eigenschaft in fester Lösung bestehen soll.

In diesem Zusammenhang erscheint folgende Tatsache bemerkenswert. Wie von Meissner besonders hervorgehoben, hat Wismut, obschon selbst nicht als Supraleiter befunden, die Eigenschaft die Sprungpunkte der Pb-Sn usw. -Legierungen hinauf zu setzen. Demgemäß wurde z. B. für eine Pb-Legierung ein so hoher Sprungpunkt wie $8,8^{\circ}\text{K}$ festgestellt, während für Pb der Sprungpunkt bei $7,26^{\circ}$ und für Bi, wenn vorhanden, außerordentlich tief liegt. Ähnlich wie Bi, obgleich nicht ebenso ausgesprochen, verhalten sich die homologen Elemente P, As, Sb.

Eine Erklärung hat diese auffallende Tatsache bisher nicht gefunden. Vom phoretischen Standpunkt läßt sich aber folgendes sagen.

Das für einen metallischen Grundstoff Normale ist, daß die Leitfähigkeit mit steigender Annäherung der Atome steigt; eine solche findet ja nicht nur durch Temperaturniedrigung, sondern auch durch erhöhten Druck statt.

Nun ist aber von Bridgman¹⁾ festgestellt worden, daß für Sb und Bi das Entgegengesetzte zutrifft: die Leitfähigkeit wird durch erhöhten Druck erniedrigt. Nach phoretischer Auffassung kann dies so interpretiert werden, daß die äußersten Elektronenbahnen, sagen wir für Bi, *sehr weit entfernt von den Atomzentren verlaufen*. Eine allseitige Kompression eines Bi-Kristalles muß ja dann bewirken können, daß sich die Elektronenbahnen benachbarter Atome *schneiden*: der phoretische Übergang der Elektronen muß dadurch erschwert werden — denn nur wenn die Bahnen eine gemeinsame Tangente (oder im Berührungspunkt zwei gegeneinander wenig geneigte Tangenten) besitzen, ist ein leichter Elektronenübergang zu erwarten.²⁾

Wenn demgemäß Bi und seine Homologen sozusagen weit ausschweifende Elektronenbahnen besitzen, erscheint es ja einigermaßen verständlich, daß diese Elemente die Fähigkeit besitzen können in Legierung mit anderen Metallen (Pb, Sn, Tl) besonders hohe Sprungpunkte zu ergeben — obschon sie selbst

1) Vgl. W. Hume-Rothery, a. a. O. S. 20.

2) Diese — oder ähnliche — Deutung wird dadurch einigermaßen erhärtet, daß Bi bekanntlich — in Unterschied zu anderen Metallen — in flüssigem Zustande *erheblich besser* leitet als im festen. Es erscheint plausibel dies darauf zurückzuführen, daß im flüssigen Zustand die Elektronenbahnen sozusagen leichter zugänglich sind.

nicht supraleitend sind. Auf weitere Einzelheiten kann hier nicht eingegangen werden; hinzugefügt sei nur, daß (nach Bridgman) von den Alkalimetallen Li das einzige ist, welches (bei niedrigen Drucken) wie Bi negativen Druckkoeffizienten besitzt. *Li ist das einzige der Alkalimetalle, das (mit Pb) eine supraleitende Legierung ergeben hat.*¹⁾

c) Supraleitung der Verbindungen

Obschon vom vorigen nicht streng abgegrenzt, sei hier die Tatsache gestreift, daß viele Metallverbindungen Supraleitfähigkeit besitzen. Nach dem Angeführten erscheint dies gut verständlich: die regelmäßige Atomanordnung, welche bei einer Verbindung anzunehmen ist, schließt ja in sich besondere Möglichkeiten für gute Berührung der Elektronenbahnen ein.

Es erscheint bemerkenswert, daß in dieser Hinsicht — wie sonst kaum der Fall ist — Ähnlichkeit besteht zwischen Supraleitung und Normalleitung. Auch hier besitzen ja Metallverbindungen besonders hohe Leitfähigkeit — was ja ebenfalls auf gute Kupplung der Elektronenbahnen zurückgeführt werden ist.

Eine nähere Theorie der Supraleitung der intermetallischen Verbindungen ist voraussichtlich ebenso schwierig zu erbringen wie eine Theorie ihrer übrigen Eigenschaften — darin Existenz mit einbegriffen.

Als Zusammenfassung dieser kurzen Behandlung von Metallen und Legierungen sei nachstehende Übersicht gegeben.²⁾

Aus phoretischem Gesichtspunkt wurde diese Sachlage größtenteils verständlich, aus dem Standpunkte der freien Elektronen aber keineswegs.

1) In diesem Zusammenhang erscheint folgende von O. Klemperer (Einführung in die Elektronik, Berlin 1933, S. 82) gegebene Zusammenstellung von erheblichem Interesse. Sie ergibt die zwar nur ganz ungefähr bekannten Werte der äußeren Elektronen-Austrittsarbeiten W_a von Metallen.

Metall	Bi	K	Zr	Pb	Mo	W	Fe	Ag	Au	Zn	Cu	Ni	Al
W_a (e-Volt) . .	4	7	10	11	13		14			15	16	16	17

Mit der oben gezogenen Schlußfolgerung bezüglich weit ausschweifender Elektronenbahnen bei Bi sowie bei den Alkalimetallen, scheint es ja gut übereinzustimmen, daß W_a für Bi und K besonders niedrig gefunden worden ist; weiter folgen die Supraleiter (Pb, Mo), während die übrigen Metalle — insoweit W_a ein Urteil erlaubt — zu innige Elektronenbindung besitzen, um leicht Supraleitung zu ergeben.

2) Eine eingehende Behandlung der beobachteten Supraleitung der binären Legierungen aus phasentheoretischem Standpunkt wird anderswo (Ztschr. f. Metallkunde) erscheinen.

	bei Supraleitung	bei Normalleitung
Es leiten <i>Metalle</i> von z. B. Valenz 1	schlecht	gut
" " " " " " " 4	gut	schlecht
Von Fremdatomen in <i>Mischkristallen</i> verursachter Zusatzwiderstand ist	nicht vorhanden	vorhanden
Es leiten im allgemeinen <i>Metallverbindungen</i> (bzw. geordnete Phasen) . .	gut	gut

d) Vernichten der Supraleitung durch gesteigerte Stromstärke oder durch äußeres Magnetfeld

Es soll nun die Abhängigkeit der Supraleitung von äußeren Umständen ins Auge gefaßt werden, und in erster Linie die von K. Onnes entdeckte, grundlegende Tatsache, daß eine Stromzunahme, und ebenso ein äußeres Magnetfeld, der Supraleitung entgegenwirkt. Wir werden sehen, daß dies ohne jede sonstige Annahme von phoretischem Standpunkt aus klar wird. Es ist nämlich offenbar, daß die in Fig. 1 schematisch dargestellte Strombahn mit einer magnetischen Wirkung verbunden sein muß: die aufeinander folgenden Elektronenbahnen werden ja, wenn Supraleitung vorhanden ist, mit parallelen Elementarmagneten äquivalent sein, deren N- und S-Pole abwechselnd liegen (Fig. 1). Wenn nun der durchgesandte Strom gesteigert wird, muß der magnetische Zustand ja schließlich instabil werden: eine geringe Abweichung von Parallelität der Elementarmagnete wird genügen, um auf der einen Seite eine überwiegende Anziehung zu ergeben: die ursprünglich parallelisierten Elektronenbahnen werden auseinander gedreht, und die Supraleitung muß aufhören.

Andererseits ist es offenbar, daß derselbe verdrehende Einfluß auf die Elektronenbahnen auch von einem äußeren Magnetfeld herrühren kann: auch ein solches muß zur Folge haben können die Supraleitung zu vernichten.

e) Ein Demonstrationsapparat zum Mechanismus der Supraleitung

Es erschien aus gewissen Gründen wünschenswert, die Einwandfreiheit an sich der obigen Erklärung — des Aufhörens der Supraleitung bei einem kritischen Wert der Stromstärke, bzw. des äußeren Magnetfeldes — durch einen Demonstrationsversuch nachzuweisen.

Das Prinzip des für diesen Zweck zusammengestellten Demonstrationsapparates ist in Fig. 2 versinnlicht. A und B

sind zwei gebogene Leiter, die elastisch drehbar aufgehängt sind: *A* mit einem stromzuführenden Metallband oben und einem streckenden Faden unten; *B* umgekehrt. In der Mitte findet Kontakt statt; Strombahn dann z. B. wie von den Pfeilen angegeben. Das in Fig. 1 angegebene Leitungsmodell ist demnach für die Anordnung maßgebend. Wird die Stromstärke gesteigert, müssen *A* und *B* — da sie nicht genau in derselben Ebene liegen können — sich mit den freien Enden (nach vorn oder nach hinten, spiegelbildlich) drehen, so daß der Kontakt auf-

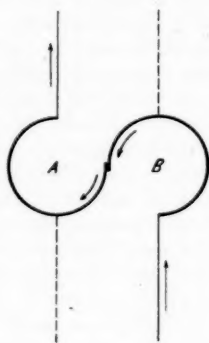


Fig. 2

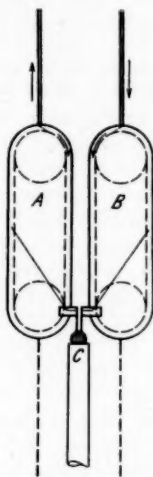


Fig. 3

hört — wenn die Stromstärke einen gewissen kritischen Wert erreicht hat. Wegen der elastischen Aufhängung kommt der Kontakt dann wieder zustande, und dasselbe Spiel muß sich wiederholen.

Ausgeführt wurde der Apparat folgendermaßen (Fig. 3).¹⁾ *A* und *B* stellen zwei leichte Drehspulen dar [125 Windungen isolierten 0,18 mm Cu-Drahtes; jede Spule aus zwei Korkzylindern von 15 mm Durchmesser und 3,5 mm Höhe, festgeleimt zwischen zwei dünnen Holzscheiben (Zündholzschachtel!) bei einem Zentrumsabstand von 45 mm]. Die freien Enden der Drähte sind mit zwei dünnen (unmagnetischen) Nadeln ver-

1) Der Apparat wurde wesentlich vom Assistenten P. Sederholm hergestellt. Auch Herrn Dr. phil. G. Siljeholm ist Verf. für verschiedene Beihilfe dankbar.

bunden; sie spielen gegen ein kleines Quecksilbertröpfchen C; hierdurch wird der Kontakt gleichmäßig und sanft.

Die Spulen sind gegen Luftströmungen geschützt; die Aufstellung soll einigermaßen erschütterungsfrei sein. Der Apparat ist mit Amperemeter und Regulierwiderstand an 6 Volt angeschlossen; parallel mit dem Apparat liegt ein konstanter größerer Widerstand R , welcher also einen kleinen konstanten Ausschlag ergibt. Die Anwendung des Leitungsmodells umfaßt drei verschiedene Momente:

1. Die Spulen ergeben noch keinen Kontakt, der kleine vom Nebenschluß verursachte Ausschlag repräsentiert die Normalleitung eines Metalles. Durch vorsichtiges Drehen der Aufhängungsbänder wird zwischen den Spulen Kontakt hergestellt: dies entspricht dem Zustandekommen der Supraleitung.

2. Der konstante Strom, welcher z. B. 0,08 Amp. beträgt, wird durch Ausschalten des Regulierwiderstandes allmählich gesteigert. Es ergibt sich, daß eine kritische Stromstärke, z. B. von 0,12 Amp., existiert, *bei der der Spulenstrom aufhört* (um sich dann wieder periodisch zu schließen!). Dies entspricht dem *Aufhören der Supraleitung wegen Stromsteigerung*.

3. Der konstante Strom wird z. B. auf 0,10 Amp. eingestellt. Es wird dann ein kräftiger Stabmagnet dem Apparat genähert: bei einem gewissen kritischen Abstand hört der Strom auf. Dies entspricht dem Aufhören der Supraleitung *durch ein äußeres Magnetfeld*.

Selbstverständlich werden die Ausschläge des Instrumentes vom Erdfeld einigermaßen beeinflußt; für die Demonstration braucht dies jedoch kaum berücksichtigt zu werden.

f) Unverschiebbarkeit der supraleitenden Stromlinien

Es ist festgestellt worden, daß ein magnetisches Feld keine Verschiebung der supraleitenden Strombahn (keinen Halleffekt) hervorruft.¹⁾ Da nach dem obigen die supraleitende Strombahn im Metall sozusagen verankert ist, wird sie begreiflicherweise vom Felde zu wenig beeinflußt, um merkbar verschoben zu werden. Um die Strombahn merklich zu verschieben, wäre ein verhältnismäßig starkes Magnetfeld erforderlich: dies hebt aber die vorhandene Supraleitung auf und verhindert die Neubildung davon in der Nähe.

g) Verschwinden des Widerstandes im geschlossenen Kreis

Die ebenfalls von K. Onnes festgestellte, an sich wunderbare Tatsache, daß im supraleitenden Kreise der Strom stunden-

1) Vgl. z. B. W. Meissner, a. a. O., S. 245.

lang ohne merkbare Schwächung bestehen kann, geht unmittelbar vom phoretischen Standpunkt hervor: schon das durch Weber geschehene Identifizieren des Aufenthaltes der Elektronen im Atom mit den Ampèreschen Molekularströmen, oder die spätere Identifizierung mit den äußeren Quantenbahnen nach Bohr, bedeutet ja, daß von einer von selbst eintretenden Stromschwächung keine Rede ist.

b) Einfluß einer Kompression

Von vornherein wäre vielleicht zu erwarten, daß eine allseitige Kompression — die ja im allgemeinen die Normalleitung merkbar erhöht — auch den Sprungpunkt der Supraleitung erhöhen sollte. Festgestellt wurde aber von K. Onnes und B. Beckman¹⁾, daß Drähte von Sn, sowie In, welche gerade durch Abkühlung supraleitend geworden waren, durch eine Kompression (zu 100 Atm.) wieder normalleitend wurden; allerdings war der Effekt sehr geringfügig.

Von phoretischem Standpunkt läßt sich dazu folgendes sagen. Das Eintreten der Supraleitung bedeutet ja, daß die äußeren Elektronenbahnen sich gerade berühren. Kommt nun eine allseitige Kompression hinzu, erscheint es keineswegs ausgeschlossen, daß, wie schon oben hervorgehoben — ein gegenseitiges Schneiden der Elektronenbahnen zustandekommt, was ja dem Elektronenübergang von Atom zu Atom hinderlich sein muß.

Andererseits soll nach Versuchen von Sizoo, de Haas und K. Onnes¹⁾ eine elastische Dehnung in Richtung des Stromes den Sprungpunkt ein wenig erhöhen. Wie dies zu verstehen ist, geht aus der phoretischen Theorie nicht hervor. Die Wirkung ist aber sehr schwach; ausgeschlossen erscheint wohl nicht, daß auch bei der fraglichen niedrigen Temperatur — wie bei höheren — eine elastische Dehnung kühlend wirkt. (In analoger Weise könnte ja im obigen Falle der Kompression mit einer Erhitzung zu rechnen sein.)

i) Unveränderlichkeit übriger Eigenschaften bei dem Sprungpunkt

Sehr bemerkenswert ist die von Meissner besonders hervorgehobene Tatsache, daß nach allen bisherigen Untersuchungen keine einzige Eigenschaft außer der elektrischen Leitfähigkeit beim Übergang zur Supraleitung einen Sprung erleidet²⁾, „was die Supraleitfähigkeit besonders rätselhaft er-

1) Vgl. W. Meissner, a. a. O., S. 241.

2) Vgl. W. Meissner, a. a. O., S. 250.

scheinen läßt“. So ergaben Torsionsmodul, Gitterkonstante, Wärmeleitfähigkeit, Wärmeausdehnung, Magnetostraktion, spezifische Wärme, Thermokraft usw. keinerlei Diskontinuität. Vom phoretischen Standpunkt ist dies aber gerade zu erwarten: daß die Berührung der Elektronenbahnen längs einigen wenigen Leitungsfäden — gegenüber der Gesamtheit der Atome zu vernachlässigen — auf diese andere Eigenschaften merkbar einwirken sollte, erscheint ziemlich ausgeschlossen. Die einzige andere Eigenschaft wo ein Sprungpunkt zu erwarten wäre, ist die *Thermokraft*. Im supraleitenden Zustande muß sie strikt Null sein; im normalleitenden Zustande, gerade oberhalb des Sprungpunktes, ist ein endlicher, obschon geringer Betrag zu erwarten. Bei sehr genauen Messungen (und bei geeigneten Metallen) erscheint deshalb die erfolgreiche Beobachtung eines geringfügigen thermoelektrischen Sprunges durchaus möglich. Tatsächlich dürfte von Borelius und Mitarbeitern ein solcher Sprung für Pb und Sn beobachtet worden sein.^{1) 2)}

j) Einwände gegen die phoretische Auffassung

Gegen die Annahme, „daß der supraleitende Strom von Elektronen getragen wird, die in Quantenbahnen von Atom zu Atom übergehen“, führt Meissner³⁾ an, daß nach Berechnungen von Kretschmann⁴⁾ jeder einzelne Stromfaden „mindestens 0,3 mA mit sich führen“ müsse. Dieser Einwand erscheint ganz hinfällig, wenn man nur folgendes beachtet. Die in Fig. 1 dick ausgezogene, kontinuierliche Strombahn setzt ja offenbar voraus, daß das angelegte elektrische Feld genügend stark ist. Bei ganz schwachem Felde besteht offenbar die Möglichkeit, daß ein *Elektron*, welches sonst dieser kürzesten Bahn folgen würde, in einem gegebenen Atom (Quantenbahn) so lange verweilt, daß es dessen Rotation noch eine ganze Umdrehung — oder viele ganze Umdrehungen — mitmacht.⁵⁾ Die resultierende Stromstärke muß dadurch beliebig klein ausfallen können.

1) G. Borelius, W. H. Keesom u. C. H. Johansson, *Proc. Amsterdam* **35**. S. 10. 1932.

2) Für die spezifische Wärme erscheint wohl eine merkbare Veränderung nicht ganz ausgeschlossen. Eine solche wurde neuerdings für Sn behauptet [W. H. Keesom u. J. A. Kok, *Proc. Amsterdam* **35**. S. 743. 1932 (Comm. Leiden Nr. 221e)].

3) W. Meissner, a. a. O., S. 246.

4) E. Kretschmann, *Ann. d. Phys.* **74**. S. 405. 448. 1924; **80**. S. 109. 1926; **86**. S. 914. 1928.

5) Die Zahl der Umläufe pro Sekunde ergibt sich nach N. Bohr zu $6,58 \cdot 10^{15}$. Vgl. A. Haas, *Materiewellen und Quantenmechanik*, Leipzig 1929, S. 8.

Ernster erscheint der Einwand, daß nach Meissner und Adelsberger¹⁾ im supraleitenden Kreise überhaupt keine, mit Detektorkreis und hochempfindlichem Galvanometer nachweisbare Stromschwankungen vorkommen sollten. Nun liegt die Sache jedoch so, daß in jedem Strom so große Schwankungen vorhanden sein müssen, wie es der Brownischen Bewegung entspricht²⁾; kamen überhaupt keine Stromschwankungen zum Vorschein, dürfte die Empfindlichkeit der benutzten Anordnung keine recht große gewesen sein. Ich muß deshalb auch diesen Einwand als hinfällig betrachten.³⁾

Daß schließlich die von R. Holm und W. Meissner⁴⁾ festgestellte Tatsache, daß auch Kontakte zwischen verschiedenen Supraleitern supraleitend werden — auch wenn keine wirkliche „Frittung“ anzunehmen war — gegen die phoretische Auffassung anzuführen wäre, scheint nur darauf zurückzuführen zu sein, daß die Meinung beiläufig geäußert worden war, es würde ein Übergehen von Elektronen zwischen den Quantenbahnen verschiedener Metalle ausgeschlossen sein.⁵⁾ Ebensovienig wie die Supraleitung der Mischkristalle gegen ein derartiges Übergehen spricht, dürfte dies mit der Supraleitung eines heterogenen Kontaktes der Fall sein.

Es ist mir nicht möglich gewesen andere Umstände herauszufinden, welche gegen die phoretische Auffassung sprechen (allerdings wurde keineswegs die ganze Originalliteratur durchgegangen).⁶⁾

1) Vgl. W. Meissner, a. a. O., S. 246.

2) Vgl. z. B. J. B. Johnson, Phys. Rev. [2] **32**, S. 97. 1928.

3) Nach stattgefundener Diskussion mit Oberregierungsrat Dr. W. Meißner ist Einigkeit darüber vorhanden, daß der Versuch nicht prinzipiell beweisend ist für die Unmöglichkeit einer Kontakttheorie.

4) Vgl. W. Meissner, a. a. O., S. 247.

5) A. Einstein, a. a. O.

6) In einer soeben erschienenen Arbeit von R. de L. Kronig (Ztschr. f. Phys. **80**, S. 203. 1933) gibt dieser Forscher zu, daß die Vorstellung eines hypothetischen Elektronenkristalles — durch welche er früher bestrebt war die Supraleitung zu erklären (Ztschr. f. Phys. **78**, S. 744. 1932) — unhaltbar ist. Er sieht sich statt dessen genötigt ein „eindimensionales Elektronengitter“ als Mechanismus der Supraleitung anzunehmen. Obschon in unklarer Weise stellt dies eine Annäherung dar an die phoretische Auffassung, nach der die Leitung ja nur eine einzige Stromlinie erfordert; nach dem hier entwickelten phoretischen Modell ist es ja durchaus möglich — obschon nicht nötig — daß die Leitung durch eine periodische Zufuhr von Elektronen erfolgt. Es kann ja dann die Leitung aufgefaßt werden als die Bewegung eines „eindimensionalen Elektronengitters“, welches sich nach den von den Quantenbahnen vorgeschriebenen Bedingungen periodisch fortbewegt.

Zur früheren Auffassung des genannten Verf. vgl. J. C. Mc Lennan. Nature **130**, S. 879. 1932.

Schlußwort

Aus dem Angeführten dürfte hervorgehen, daß die nunmehr bekannten Tatsachen betreffend die Supraleitung die qualitative Anwendbarkeit der phoretischen Theorie in unerwartet guter Weise bestätigt haben; besonders wird dies auffallend, wenn ein Vergleich angestellt wird mit anderen vorliegenden Erklärungsversuchen.

Es hat sich herausgestellt, daß die Übereinstimmung eine so gute ist, daß wir tatsächlich in der Supraleitung der Metalle und Legierungen einen Beweis erblicken können für die Realität der von Ampère, Rutherford, Bohr angenommenen Molekularströme.

Die Fruchtbarkeit der phoretischen Theorie experimentell nachzuweisen sei späteren Arbeiten vorbehalten.

Zusammenfassung

1. Schon W. Weber (1875) wies auf die Notwendigkeit hin, in der metallischen Leitung zwei Momente zu unterscheiden: 1. Ein Übergang der Elektrizität von Atom zu Atom. 2. Eine Teilnahme der Elektrizität in den Ampèreschen Molekularströmen des Atoms.

Dies stellt das Wesentliche der später als phoretisch bezeichneten Grundanschauung der metallischen Leitung dar (Benedicks 1915). Das 2. Moment Webers ist besonders nach Drude in Vergessenheit geraten, indem die Elektronentheorie sich bis in die allerletzte Zeit ohne Rücksicht darauf entwickelt hat.

2. Die empirisch festgestellten Tatsachen der Supraleitung wurden vom phoretischen Standpunkt aus eingehend analysiert. Es hat sich ergeben, daß dieser Standpunkt in unerwartet hohem Grade zum Verständnis der beobachteten Erscheinungen beiträgt. Die bisher gegen die phoretische Theorie erhobenen Einwände sind als nicht stichhaltig befunden.

3. Es läßt sich behaupten, daß man in der Supraleitung einen Beweis für die Realität der Molekularströme (Ampère, Rutherford, Bohr) erblicken kann.

4. Konstruiert wurde ein Modell, welches den Mechanismus der Supraleitung bzw. den Einfluß von kritischer Stromstärke und Magnetfeld illustriert.

Stockholm, Metallografiska institutet, März 1933.

(Eingegangen 2. April 1933)

Engel

Hom
an e
groß
eines
einig
nisch
such
eine
bische
Die
hat
ihres
wend
nung
Es
Theo
die T
Gren
durch

well
lich,
nun
Ver

im
chro
schic
Prüf

Über die Bestimmung der lichtelektrischen Grenzwellenlänge am Rhenium

Von Alfred Engelmann

(Mit 13 Figuren)

I. Einleitung und Problemstellung

Zur Zeit der Entdeckung (1925) des Rheniums (Re), einem Homologen des Mangans mit der Kennziffer 75, war zunächst an eine gründliche Durchforschung des Metalls wegen seiner großen Seltenheit noch nicht zu denken. Erst die Auffindung eines relativ hoch rheniumhaltigen Rückstandes in den Vereinigten Chemischen Werken Leopoldshall gestattete die technische Darstellung des Re (1) und damit seine genauere Untersuchung. Seit der Entdeckung des Metalls bestimmte man eine ganze Anzahl physikalischer Konstanten, jedoch wurde bisher noch nicht das lichtelektrische Verhalten untersucht. Die wichtigste lichtelektrische Größe, die langwellige Grenze, hat nicht nur systematisches Interesse, sondern das Studium ihres Verhaltens unter verschiedenen Bedingungen ist notwendig, um die Gleichartigkeit der lichtelektrischen Erscheinungen an allen Schwermetallen weiterhin sicherzustellen. Es erschien auch wünschenswert, die Meßergebnisse an eine Theorie von Fowler (2) (3) anzuschließen und damit einerseits die Theorie zu prüfen und anderseits die Festlegung der roten Grenze am absoluten Nullpunkt, wie sie Fowlers Theorie gibt, durchzuführen.

Die Bestimmung der hier vornehmlich untersuchten Grenzwellenlänge ist prinzipiell auf zwei verschiedenen Wegen möglich, entweder durch Bestimmung der Höchstenenergien und Zeichnung der Einsteingeraden oder durch Messung der spektralen Verteilung und Extrapolation auf den Elektronenstrom Null.¹⁾

1) Man muß von drei Methoden sprechen, wenn die von Du Bridge im Anschluß an Fowlers Theorie angegebene Methode der isochromatischen Kurve, die die Ausbeute einer Spektrallinie unter verschiedenen Temperaturen betrachtet, einer weiteren experimentellen Prüfung standhält (3) (4).

Die erste, an sich genauere Methode weist eine Reihe experimenteller Schwierigkeiten auf, z. B. die Bestimmung der Kontaktpotentialdifferenz, Einhaltung eines gut zentralen Feldes und insbesondere fordert sie verhältnismäßig große Elektronenströme, um das Grenzpotential sauber bestimmen zu können. Da, wie später erörtert wird, für die vorliegenden Untersuchungen nur sehr kleine Flächen bestrahlt werden konnten, damit aber die Anzahl der austretenden Elektronen gering war, mußte diese Methode ausscheiden. Die spektrale Verteilung, d. h. die über der Wellenlänge aufgetragene, auf die Intensitätseinheit bezogene, lichtelektrische Ausbeute, gestattet die Grenzfrequenz nur unschärfer zu bestimmen, da bei der Extrapolation der Kurve aus den kleinen Aufladungen in der Nähe der Grenze kein eindeutiger und scharfer Schnittpunkt mit der Nullachse herstellbar ist. Diese Schwierigkeiten zu beheben und die Bestimmung der roten Grenze aus der spektralen Verteilung wohldefiniert zu gestalten, ist mehrfach versucht worden. Suhrmann (5) bestimmte die gesamte Elektronenmenge, die von einem auf $T^0 K$ gebrachten schwarzen Körper ausgelöst wird und wendet auf diesen Gesamtstrom die Richardson-Gleichung an, die ihm nach geeigneten Umformungen aus der Auslösearbeit die lichtelektrische Grenzfrequenz am absoluten Nullpunkt gibt. Einen ganz anderen Weg geht Fowler (2) (3). Er legt seinen Betrachtungen die Fermi-Sommerfeldsche Elektronentheorie zugrunde. Aus der Energieverteilungsfunktion der Elektronen oberhalb $0^0 K$ folgt, daß man bei keiner Temperatur über dem absoluten Nullpunkt eine scharf definierte Grenzfrequenz erwarten darf. Es gelingt ihm, eine universelle Beziehung aufzustellen, die in erster Näherung folgende Form besitzt:

$$^{10}\log \frac{I}{T^2} = B + \Phi(\mu)$$

$$\Phi(\mu) = ^{10}\log \left(e^\mu - \frac{e^{2\mu}}{2^2} + \frac{e^{3\mu}}{3^2} \dots \right); \mu \leq 0$$

$$\Phi(\mu) = ^{10}\log \left(\frac{\pi^2}{6} + \frac{\mu^2}{2} - \left[e^{-\mu} - \frac{e^{-2\mu}}{2^2} + \frac{e^{-3\mu}}{3^2} \right] \right); \mu \geq 0$$

$$\mu = \frac{h(\nu - \bar{\nu}_0)}{kT}$$

wobei bedeuten:

I den lichtelektrischen Strom bezogen auf die Intensitätseinheit.

T die absolute Temperatur.

B eine Konstante, die unabhängig von ν und T ist und lediglich bedingt wird durch die Wahl der Einheiten.

h das Plancksche Wirkungsquantum.

ν die zur Beobachtung verwendete Frequenz.

$\bar{\nu}_0$ die Grenzfrequenz bei $T = 0^\circ \text{K}$.

k die Boltzmannsche Konstante.

Diese Gleichung stellt einen theoretischen Zusammenhang zwischen der streng definierten Grenzfrequenz beim absoluten Nullpunkt, der Größe des lichtelektrischen Stromes und der Temperatur des bestrahlten Metalles dar. Stimmt nun die oben angegebene allgemeine Funktion mit den experimentellen Angaben überein, so ist nicht nur das Temperaturproblem der roten Grenze gelöst, sondern auch ein Weg gewiesen, um durch eine relativ genaue graphische Methode zu einer wohldefinierten Grenzfrequenz aus der spektralen Verteilung zu gelangen.

Die zur Prüfung der Theorie herangezogenen Messungen von Winch, Morris, Cardwell (2) und Du Bridge und W. Röhr (6) ergaben eine ausgezeichnete Übereinstimmung von Theorie und Messung. Wie zu erwarten war, bestand kein sehr großer Unterschied zwischen der Grenzwellenlänge am absoluten Nullpunkt $\bar{\lambda}_0$ und der aus der Extrapolation der spektralen Verteilung gefundenen Grenze λ_0 bei Zimmertemperaturen, immerhin ergaben sich stellenweise Abweichungen von $\bar{\lambda}_0$ und λ_0 bis zu 100 ÅE. Bei höheren Temperaturen konnten wesentlich größere Differenzen festgestellt werden. Bemerkenswert ist hierbei noch, daß es bei dieser Theorie zur Erklärung der Rotverschiebung der langwelligen Grenze bei höheren Temperaturen voll- auf genügt, das Anwachsen der thermischen Energie der Elektronen in Rechnung zu stellen, ohne Annahmen über eine Oberflächenänderung machen zu müssen.

Die Bestimmung von $\bar{\nu}_0$ erfolgt so, daß man zunächst (vgl. Fig. 1) $\Phi(\mu)$ über μ aufträgt, weiterhin zeichnet man $^{10} \log \frac{I}{T^2}$ über μ auf und verschiebt die zweite Kurve parallel zu sich, bis sie sich mit der

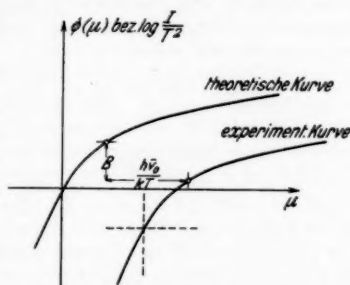


Fig. 1. Der Verlauf von Fowlers theoretischer Kurve und die schematische Darstellung des graphischen Verfahrens zur Gewinnung der Grenzfrequenz am absoluten Nullpunkt $\bar{\nu}_0$.

ersten Kurve deckt. Die Vertikalverschiebung ergibt dann die belanglose Konstante B , während die Horizontalverschiebung $\frac{h \bar{\nu}_0}{kT}$ ist und $\bar{\nu}_0$ zu berechnen gestattet. Den Untersuchungen Welchs (7) zufolge ist die Theorie nicht nur für vollkommen entgaste, sondern auch für teilweise und unentgaste Metalle gültig. Bemerkt sei noch, daß von Blochinzew (8) eine Verbesserung der Fowlerschen Theorie gegeben wurde, die auch den Absolutbetrag des Stromes zu berechnen erlaubt. Die in vorliegender Arbeit gemessenen spektralen Verteilungen wurden teilweise nach Fowlers Methode ausgewertet.

Studiert man eine Zusammenstellung der Grenzwellenlängen [z. B. (3) S. 77], so erkennt man, daß für eine Reihe von Materialien die verschiedenen Autoren stark voneinander abweichende Werte angeben. Diese Diskrepanzen können nicht durch Temperatureinflüsse erklärt werden, sondern sind in den meisten Fällen auf verschiedenen Gasgehalt der untersuchten Materialien zurückzuführen. Bereits Simon und Sende (9) konnten nachweisen, daß das Beseitigen der oberflächlichen Gashaut und weiterhin die Innenentgasung durch Glühen des Metalls starke Ausbeuteschwankungen hervorrufen. Suhrmann (10) zeigte daraufhin, daß mit den durch fortschreitende Entgasung verbundenen Ausbeuteschwankungen ein Wandern der roten Grenze verknüpft ist. Dieser Befund konnte mehrfach bestätigt werden, z. B. von J. Kluge und W. Bennewitz (14). In den meisten Fällen stellt sich die Wanderung der Grenzwellenlänge unter dem Einfluß der Entgasung folgendermaßen dar. Mit dem Beginn der Entgasung bewegt sich die Grenzwellenlänge nach längeren Wellen zu und erreicht einen Maximalwert, der wohl in vielen Fällen mit der Vollendung der Oberflächenentgasung zusammenfallen wird. Bei der nun folgenden Innenentgasung geht die Grenze wieder zurück und erreicht schließlich bei vollständiger Entgasung einen festen Wert. Dieser allgemeine Verlauf ist z. B. durch die Untersuchungen von Suhrmann (5) am Platin und Gold, von Morris (11) ebenfalls am Gold, von Winch (12) am Silber, von Dixon (13) am Rhodium und von DuBridge und Röhr (6) am Palladium nachgewiesen worden. Wenn andere Autoren z. B. DuBridge (15) am Platin, nur ein Rückgehen der Grenze beobachten, so dürfte das lediglich an einer zu raschen Anfangsentgasung liegen, so daß die zweite Messung erst erfolgt, nachdem der Anstieg schon vorüber ist. Besonders ungeklärt war lange Zeit die Frage, wie lang und wie intensiv muß die Hitzebehandlung sein, um eine vollständige

Engel

dige
ständ
Glüh
erst
einen
Aller
die b
Wert
gasur
jedoc
auch
inten
kann
Die
meist
Mess
Festl
entge

war
der s
zwar
Mater
der I
diese
ausge
Entg
Re-S
um
gaste
und
Unte
zuern
halog
diese
züge
von
Dräl
einen
wen
elek
befü

des

dige Entgasung zu erzielen. Während Suhrmann (5) zur vollständigen Entgasung des Platins 780 Min. intermittierende Glühung bei 1500°C als genügend angibt, erhielt Du Bridge (15) erst nach 100 und mehr Stunden¹⁾ kontinuierlicher Erhitzung einen stabilen Grenzwert bei etwa der gleichen Glühtemperatur. Allerdings weichen auch die Endwerte der roten Grenze, die die beiden Autoren angeben, stark voneinander ab, wobei die Werte von Du Bridge heute als die der vollständigen Entgasung angesehen werden. Cassel und Glückauf (16) konnten jedoch an thermionischen Untersuchungen zeigen, daß man auch durch wesentlich kürzer andauernde, dafür aber sehr intensive intermittierende Hitzebehandlung zum Ziele kommen kann (10 Std. lang aller 1,5 Sek. einen Stoß von 0,25 Sek.). Die Entgasung wurde auch bei vorliegender Untersuchung meistens durch intermittierende Glühung durchgeführt. Die Messungen selbst sollten in erster Linie eine einwandfreie Festlegung der Grenzwellenlänge im unentgasten, teilweise entgasten und vollständig entgasten Zustand bringen.

II. Versuchsanordnung

1. Das verwendete Material

Das anfangs dem Verfasser zur Verfügung stehende Stück Re war ein kleiner gepreßter und gesinterter Block von $2,8 \times 2,7 \times 17$ mm, der sich wegen seiner Härte nur sehr schwer bearbeiten ließ. Es wird zwar in der Literatur [(1) S. 28] angegeben, daß man aus derartigem Material Drähte und Bleche herstellen kann, jedoch waren wir nicht in der Lage, solche zu erhalten. Da eine durchgreifende Hitzebehandlung dieses Stückes Re im Vakuum mit den zur Verfügung stehenden Mitteln ausgeschlossen war, mußte ein anderer Weg beschritten werden, um zur Entgasung geeignete Elektroden zu gewinnen. Der Niederschlag eines Re-Spiegels durch Kathodenzerstäubung lieferte ebenfalls nur einen Weg, um die lichtelektrische Untersuchung im un- oder nur sehr wenig entgasten Zustand durchzuführen. Erst die Re-Aufwachsdrähte²⁾ [(1) S. 27 und (17)] stellten ein Material dar, mit dem eine weitere erfolgreiche Untersuchung durchgeführt werden konnte. Wie W. Noddack 1929 zuerst angab, gelingt es durch thermische Dissoziation flüchtiger Rheniumhalogenide an glühenden Wolfram- oder Platindrähten Re-Metall auf diesen Drähten abzuschneiden. K. Moers (17) berichtet, daß diese Überzüge aus reinem Re ohne irgendwelche Verunreinigung mit Ausnahme von geringen Mengen Molybdän bestehen, die aber auch nur an manchen Drähten zu finden sind. Die Wolframseele dieser Aufwachsdrähte hatte einen Durchmesser von 0,03 mm, während die Durchmesser der verwendeten Drähte selbst 0,22 mm betrugen. Eine Verfälschung des lichtelektrischen Verhaltens durch das eingelagerte Wolfram war kaum zu befürchten, da das Licht nicht 0,1 mm tief einzudringen vermag. Eine

1) Bei anderen Substanzen waren 1000 und mehr Stunden nötig.

2) Diese Drähte verdanken wir der liebenswürdigen Vermittlung des Hrn. Prof. Dr. Pirani.

Legierungsbildung tritt erst nach längerer Glühung ein und bildet sich auch nur in der Nähe der Wolframseele aus, wie ein Längsschliff in [(17) S. 149] zeigt. Die sehr weichen und biegsamen Aufwachsdrähte, die meist polykristallines Gefüge aufweisen, konnten bereits mit 5–6 Amp. Heizstromstärke auf helle Weißglut gebracht werden. Eine sehr große experimentelle Erschwerung der lichtelektrischen Messungen brachten diese Drähte mit sich. Bei der geringen Menge des vorhandenen Materials konnte immer nur eine sehr kleine Fläche (ein, höchstens zwei Drähte von 1–1,5 cm Länge) der Belichtung ausgesetzt werden, was wiederum nur sehr kleine Elektronenströme bedingte.

2. Die Vakuumanordnung

Das Hochvakuum wird durch eine dreistufige Pumpenanlage erzeugt. Eine Wasserstrahlpumpe arbeitet als Vorpumpe auf eine Volmersche Quecksilberdampfstrahlpumpe, die wiederum als Vorpumpe auf eine

Quecksilberdiffusionspumpe geschaltet ist. Durch Umschalten kann an Stelle der Wasserstrahlpumpe auch ein etwa 30 Liter fassender Ballon als Vorpumpe verwendet werden. Nach der letzten Pumpe zweigt von der Hauptleitung ein Stutzen nach dem McLeod'schen Manometer ab. Vor der Versuchszelle ist eine Ausfrierflasche, die während des Versuchs in flüssige Luft tauchte, eingeschaltet.

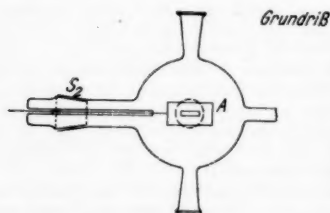
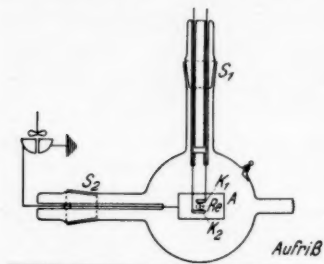


Fig. 2. Ursprüngliche, mit Schliffen versehene Meßzelle.

A : Auffangzylinder
 K_1, K_2 : Klemmschrauben
 Re : Rheniumdraht
 S_1, S_2 : Schliffe

Löcher aufwies, die gerade so bemessen waren, daß kein störendes Licht auf die Klemmschrauben fallen konnte. In der angegebenen Schaltung war bereits bei 2 Volt beschleunigender Potentialdifferenz Sättigung vorhanden, doch fand ausschließlich eine höhere Spannungsdifferenz Verwendung. Der

3. Konstruktion der Meßzellen

Die Untersuchung des Re-Blockes und die ersten Untersuchungen des Re-Drahtes wurden mit der Zelle Fig. 2 durchgeführt. An der etwa 15 cm im Durchmesser betragenden Kugel befanden sich zwei fettgedichtete Schliffe (S_1, S_2) angesetzt. Alle Metallteile im Innern der Zelle bestanden aus Vakuumkupfer, um die Gasabgabe auf ein Minimum herabzudrücken. Die Einschmelzungen des Schliffes S_1 führten an Drahtbügel, die vorn in kleinen Klemmschrauben (K_1, K_2) endigten und das Einspannen des Re erlaubten. Am Schliff S_2 war der Auffangzylinder (A) befestigt, dessen Mantel zwei kreisrunde

Engel

eine k
 ein Qu
 versch
 Tempe
 ein du
 kleine
 diente
 als ele

die Ze
 messen
 dem k
 gekitt
 Ansatz

Fig.
 A, A

einges
 Mess
 Stücl
 ragen
 wand
 der I
 Re-S
 würd
 Indu
 etwa
 schw
 Hart
 ein

gasu
 Fett
 Dich
 rein

eine konisch geformte Ansatz gestattete dem Untersuchungslicht durch ein Quarzfenster den Eintritt, während der andere, durch eine Glasplatte verschlossen, die Justierung der Anordnung, sowie die pyrometrische Temperaturmessung des Drahtes erlaubte. Die Zelleninnenwand überzog ein durch Verdampfung erhaltener Niederschlag von Kupfer, der durch kleine Platineinsmelzungen mit der Erde in Verbindung stand. Er diente ebenso wie ein geerdeter Blechkasten, der die ganze Zelle umgab, als elektrostatischer Schutz.

Zur Untersuchung von kathodisch aufgestäubtem Re erwies sich die Zelle nach Fig. 3 sehr brauchbar. An der etwa 7 cm im Durchmesser betragenden Zellenkugel befanden sich zwei Ansätze (A_1, A_2). In dem kleinen (A_1) wurde mit Bernsteindurchführung ein Drahtbügel eingekittet, der zuerst als Anode, später als Auffänger diente. In dem Ansatz (A_2) konnte ein Hartgummistopfen (H) mit weißem Siegelack

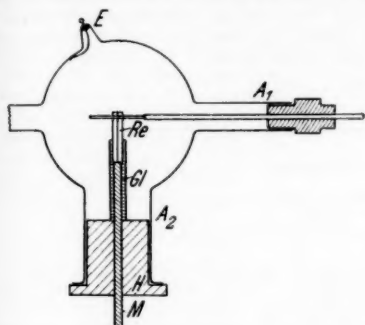


Fig. 3. Zelle zur kathodischen Zerstäubung.
 A_1, A_2 : Zellenansätze H : Hartgummistopfen
 E : Einsmelzung
 Gl : Glaszylinderchen M : Messingstab

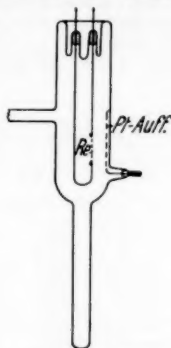


Fig. 4. Meßzelle aus Uviolglas

eingekittet werden, der seinerseits wiederum einen zentral eingekitteten Messingstab (M) trug. Um das kleine in den Zellenkörper hineinragende Stück war ein Glaszylinderchen (Gl) festgekittet, in dem oben herausragend der Re-Block befestigt war. Außerdem durchsetzte die Zellenwand noch eine Einsmelzung (E), deren dünner Platindraht auf der Innenwand der Kugel festgeschmolzen war und für die sich bildende Re-Schicht als Elektrode diente. Die Durchführungen von A_1 und E_1 wurden mit der Anode, das Messingstäbchen M mit der Kathode eines Induktors verbunden und bei Luftgehalt von etwa 10^{-2} mm Hg-Säule etwa 24 Std. kathodisch zerstäubt. Nach dieser Zeit war ein nur noch schwach durchsichtiger graubrauner Niederschlag entstanden. Der Hartgummistopfen H konnte nun aus A_2 herausgekittet und dafür auf A_2 ein Quarzfenster mit Siegelack aufgesetzt werden.

Da in der unter Fig. 2 beschriebenen Zelle eine vollständige Entgasung des Re hauptsächlich durch die an den Schliffen auftretenden Fettdämpfe nicht gelang, mußte noch eine ohne jede Kittung und Dichtung versehene Zelle konstruiert werden. Da dem Verf. weder reine Quarzellen noch Pyrexglaszellen mit eingeschmolzenem Quarz-

fenster zur Verfügung standen, mußte, da auch die bisherigen Untersuchungen für eine Verwendungsmöglichkeit sprachen, eine Uviolglaszelle benutzt werden. Fig. 4 gibt den einfachen Zellaufbau wieder. In das zylinderförmige Zellengefäß führen oben zwei Einschmelzungen mit daran befestigten dünnen Kupferdrähten, in die der Re-Draht eingeklemmt wird. Eine sehr dünne Platinfolie, die an der Glaswand angeheftet ist, dient als Auffänger. Diese geringe Metallmenge ließ sich durch Elektronenbombardement und Strahlung gut ausheizen. Die mit der kleinen und unsymmetrisch angebrachten Auffängerfläche verknüpfte ungünstigere Feldverteilung wurde durch hohe beschleunigende Potentialdifferenzen ausgeglichen. Ein nach unten angeblasener Ansatz konnte in flüssige Luft getaucht werden. Die Wandstärke betrug, um die Absorption möglichst niedrig zu halten, nur 0,6 mm. Die Durchlässigkeitswerte gibt Tab. 1 wieder. Man erkennt, bei $248,2\text{ m}\mu$ wird ungefähr noch ein halbes Prozent des einfallenden Lichtes durchgelassen. Als elektrostatischer Schutz befand sich um die Zelle ein Mantel aus Schablonenblech, in den eine passende Öffnung geschnitten war, die lediglich Licht auf den Re-Draht fallen ließ.

Tabelle 1
Durchlässigkeit des Uviolglases (0,6 mm dick)

λ in $\text{m}\mu$	Durchlässigkeit in %	D_m in $= \frac{100}{\%}$
546	92,0	1,09
313,2	79,1	1,26
302,2	71,9	1,39
296,7	68,4	1,46
280,3	37,6	2,66
270,0	15,7	6,37
265,2	9,2	10,9
253,7	1,3	76,9
248,2	0,4	250

4. Die optischen Instrumente

Das zur Messung verwendete Licht lieferte eine Quarzquecksilberdampfampe von Heraeus für Gleichstrom, die bei 140 Volt und 2,65 Amp. einbrannte. Die Zerlegung des Lichtes geschah anfänglich mit einem Fuessschen Ultraviolettmonochromator mit Quarzdoppelpisma konstanter Ablenkung von 90° . Zu den Hauptuntersuchungen gelangte ein Doppelmonochromator von Leiss zur Verwendung (Fig. 5). Die Spaltbreiten betrugen 0,4–0,5 mm. Ein Quarzfluoritachromat (A) von 13 cm Brennweite gestattete die Abbildung des Austrittspaltes auf das zu untersuchende Material.

Die Temperaturmessung des glühenden Drahtes geschah mit einem optischen Pyrometer nach Holborn und Kurlbaum, wobei die wahren Temperaturen berechnet wurden unter der Annahme, daß das Absorptionsvermögen des Re 0,45 bei $2\ 665\text{ m}\mu$ beträgt [vgl. (17)].

5. Die elektrischen Instrumente

Zur Messung der lichtelektrischen Ströme diente ein Quadranten-elektrometer (E Fig. 5) nach Dolezalek in Quadrantschaltung. Die Messung erfolgte nach der Auflademethode. Der hin und wieder auf-

tretende, geringe Gang des Elektrometers wurde bei der Auswertung mit in Rechnung gestellt. Bei verschiedenen Messungen mußte die Empfindlichkeit so hoch als möglich getrieben werden. Bei 200 Volt Nadelspannung betrug die Empfindlichkeit bei 4 m Skalenabstand 11000 Skt./Volt.

Die Intensität der einzelnen Spektrallinien konnte mit einer äußerst empfindlichen Präzisionsthermosäule (*Th*) von Kipp und Zonen in Delft bestimmt werden. Sie war, gut geschützt gegen Fremdeinstrahlungen, hinter dem Austrittsspalt des Monochromators verschiebbar angebracht. Über einen Umschalter gelangten die Thermostrome in ein Drehspul-Spiegelgalvanometer (*G*) von Siemens und Halske, das bei 10 Ohm Systemwiderstand eine Empfindlichkeit von $5,70 \cdot 10^{-9}$ Amp./Skt. in 2,70 m Abstand aufwies.

6. Die Glühvorrichtung

Da sich eine intermittierende Glühung zur Austreibung des im Re befindlichen Gases in vieler Beziehung brauchbarer als eine kontinuierliche Glühung erwiesen hatte, mußte eine betriebssichere Vorrichtung zur periodischen Stromzufuhr geschaffen werden. Ähnlich wie bei Simon und Sende (9) und Suhrmann (18) gab der zum Kontakt umgebildete Sekundenzeiger einer Weckeruhr (*KU*) aller Minuten, regelbar 4,5–6,5 Sek. lang, über ein Relais arbeitend, Stromschluß. Nach Behebung einiger Mängel vollzog die Glühvorrichtung Tausende von Einschaltungen völlig zuverlässig.

III. Versuchsausführung und Ergebnisse

Zu Beginn der Untersuchungen stand dem Verf. lediglich der oben beschriebene Re-Block zur Verfügung. Um ein ungefähres Bild von der Lage der roten Grenze im unentgasteten Zustand und damit gleichzeitig einen Anhalt zu gewinnen, in welchem spektralen Bereich sich die Untersuchung überhaupt abspielen würde, fand eine Messung der spektralen Verteilung des an der Oberfläche blankgeschabten Re-Blockes statt. Die Zerlegung des Lichtes geschah hier (Messung Fig. 6), wie bei der nachfolgenden Untersuchung (Messung Fig. 7), mit dem

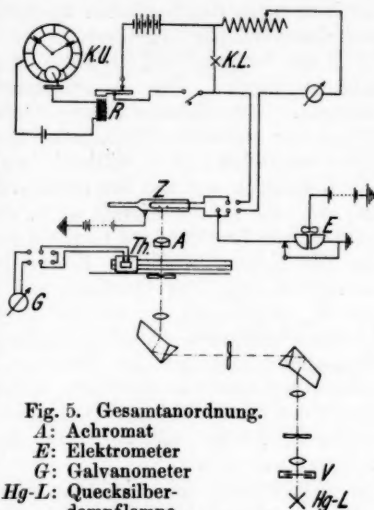


Fig. 5. Gesamtanordnung.

- | | |
|----------------------------------|-------------------|
| A: Achromat | Th: Thermosäule |
| E: Elektrometer | V: Lichtverschluß |
| G: Galvanometer | Z: Meßzelle |
| Hg-L: Quecksilberdampf-
lampe | |
| KL: Kontrolllampe | |
| K.U.: Kontaktuhr | |
| R: Relais | |

Fuess'schen Ultraviolettmonochromator. Die Auswertung dieser orientierenden Beobachtungen fand in der Weise statt, daß nachträglich bei gleicher Lampenbelastung vier Intensitätsbestimmungen des fraglichen Spektralbereichs mit Thermosäule und Galvanometer stattfanden, diese auf den Wert der Linie $265,2 \text{ m}\mu$ bezogen und die Mittel aus den Einzelbeobachtungen gebildet wurden. Die so erhaltenen Werte sind mit R_m bezeichnet. Der lichtelektrische Strom (I), der wiederum das Mittel aus mehreren Einzelmessungen darstellt, ist in Skalenteilen/Sekunden, also willkürlichen Einheiten aufgezeichnet. Die Reduktion auf das konventionelle Maßsystem wäre zwecklos, da, wie später gezeigt wird, eine Umrechnung der lichtelektrischen Ausbeute auf Coul/cal wegen der Unbestimmbarkeit des die lichtempfindliche Elektrode treffenden Lichtstromes unmöglich ist. Der Quotient aus lichtelektrischem Strom I und R_m ergibt den auf die Intensitätseinheit des einfallenden Lichtes bezogenen lichtelektrischen Strom in willkürlichen Einheiten. Das bei der Messung vorhandene Vakuum war mindestens 10^{-5} mm Hg-Säule, meist aber kleiner als 10^{-6} mm Hg-Säule, wie aus dem Hängephänomen am McLeod geschlossen werden konnte. Die Einzelwerte sind bei jeder Messung angegeben.

Fig. 6 zeigt die mit dem blankgeschabten Re-Block erhaltene spektrale Verteilung, aus der man durch Extrapolation den Wert von $267 \text{ m}\mu$ für die rote Grenze λ_{01}^{Bl} gewinnt. Aus zwei weiteren Messungen ergaben sich die Werte von

$$\lambda_{02}^{Bl} = 269 \text{ m}\mu \quad \text{und} \quad \lambda_{03}^{Bl} = 267 \text{ m}\mu$$

und damit im Mittel $\lambda_{0m}^{Bl} = 267,7 \text{ m}\mu$.

Da der Re-Draht erst in einem späteren Stadium der Untersuchung zur Verfügung gestellt wurde, sollte zunächst die kathodische Zerstäubung von Re einen Weg bieten, um größere Flächen von Re mit wechselbarem Gasgehalt zu gewinnen. Die verwendete Zelle (Fig. 3) und die Herstellung des Re-Niederschlags erfuhren bereits im vorigen Abschnitt ihre Darstellung.

Die Messung geschah viermal hintereinander, die Ergebnisse der letzten Messung sind in Fig. 7 wiedergegeben. Die rote Grenze dieser Messung λ_{04}^N betrug $268 \text{ m}\mu$, während sich für die vorhergehenden Messungen ergab: $\lambda_{01}^N = 266,5 \text{ m}\mu$, $\lambda_{02}^N = 267 \text{ m}\mu$, $\lambda_{03}^N = 267 \text{ m}\mu$. Der sich daraus ergebende Mittelwert beträgt dann $\lambda_{0m}^N = 267,1 \text{ m}\mu$. Eine Erwärmung der

Schicht durch Heizung der Zelle innerhalb der durch den Bau der Zelle bedingten nur geringen Temperaturen ergab keine nennenswerte Änderung der Werte. Die gute Übereinstimmung

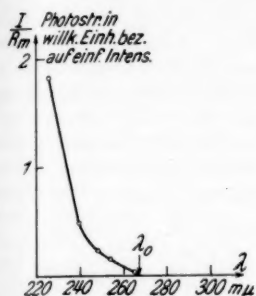


Fig. 6. Spektrale Verteilung gemessen am blankgeschabten Re-Block.

$$\lambda_{01}^{Bl} = 267 \text{ m}\mu$$

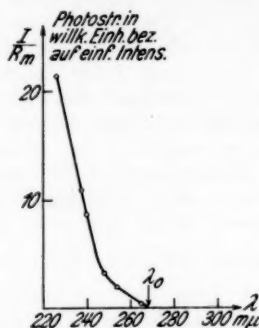


Fig. 7. Spektrale Verteilung gemessen an einem kathodisch aufgestäubten Re-Niederschlag.

$$\lambda_{04}^N = 268 \text{ m}\mu$$

der an zwei ganz verschieden aufgebauten Oberflächen erhaltenen Werte läßt es als sicher erscheinen, daß die rote Grenze für mit Luft beladenes Re-Metall zwischen 267 und 268 $\text{m}\mu$ liegt.

Die Re-Aufwachsdrähte boten die Möglichkeit, auf eine Weiteruntersuchung der Re-Niederschläge verzichten zu können, da die Re-Drähte sicher gegenüber den aufgestäubten Schichten einen wesentlich größeren Reinheitsgrad und eine bequemere Handhabung voraus hatten.

Die Untersuchungen der Drähte geschahen zunächst wieder in Zelle Fig. 2. Da die bestrahlte Fläche höchstens 0,03–0,04 cm^2 betrug, mußte die Anordnung auf das genaueste justiert werden; der Austrittsspalt wurde scharf, etwa in gleicher Größe, auf den Draht abgebildet. Es ließ sich nie erreichen, daß alles eingestrahlte Licht auch auf den Draht gelangte; schon diese Tatsache machte es undurchführbar, die Ausbeute in einem bestimmten Maßsystem anzugeben. Trotz sorgfältigsten Aufbaues war es nicht immer möglich, Justierungsschwankungen zu vermeiden, bedingte doch bereits eine Verschiebung des Drahtes von 0,1 mm gegen den einfallenden Lichtstrahl eine starke Abweichung. Die im folgenden bei verschiedenen Messungen auftretenden starken Schwankungen

einzelner Meßpunkte dürften ausnahmslos auf diese Schwierigkeiten zurückführbar sein. Bei verschiedenen Fehleruntersuchungen stellte es sich heraus, daß auch minimale Bewegungen der aufgestellten Lampe ziemlich starke Veränderungen in der Einfallsintensität bedingten. Dieser Fehler konnte durch jedesmalige Messung der einfallenden Intensität vor und nach jeder lichtelektrischen Messung weitgehend eliminiert werden. Bei den kommenden Messungen wird die Intensität in Skalenteilen des Galvanometerausschlags angegeben, wobei α_m das Mittel aus der Messung vor und nach der lichtelektrischen Messung bedeutet. Der lichtelektrische Strom I stellt wiederum das in Skalenteilen/Sekunden angegebene Mittel aus meist drei Einzelmessungen, die hintereinander erfolgten, dar. Der Quotient aus I und $\alpha_m \left(\frac{I}{\alpha_m} \right)$ ergibt dann den auf willkürliche Einheiten bezogenen lichtelektrischen Strom pro Intensitätseinheit des eingestrahnten Lichtes.

An dem unentgasten Draht konnte zunächst mit spektralzerlegtem Licht kein Effekt nachgewiesen werden, wie zu er-

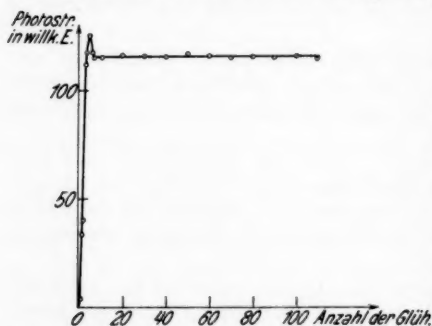


Fig. 8. Das Verhalten des Photostromes unter dem Einfluß fortschreitender Entgasung (mit unzerlegtem Licht gemessen)

warten war, da schon an der viel größeren Fläche des Blockes nur schwer ein Effekt festgestellt werden konnte. Es wurde deshalb zunächst im unzerlegten Licht das Verhalten unter fortschreitender Entgasung beobachtet. Besonders auffällig war dabei, daß nach vier Glühungen von 6,5 Sek. bei etwa 1600° K die Ausbeute um etwa das Dreifache anstieg.

Im übrigen ähnelte das Verhalten mit dem Auftreten eines Maximums den Kurven, die bereits Simon und Sende am Platin fanden, nur blieb nach etwa 10 Glühungen der lichtelektrische Strom konstant. Fig. 8 gibt den Verlauf wieder. Leider mußte schon bei diesem ersten Versuch die später noch mehrfach aufgetretene Tatsache konstatiert werden, daß nach etwa 100 Glühungen weit unter dem Schmelzpunkt des Re-

Engel

(3440°
des D
Es er
vorgen
Schme
suchu
Draht

M
sofort
Fig. 9
trale
sonde
ein W
nach
 $\lambda_{D_1} =$
 λ_{D_2}
eine
wirku
wiede
der
tatsä
gen I
sind
nach
in Lu
gesta
gibt
dem
Atm
hatte
 λ_{D_1}
 λ_{D_2}
Fig.
einer
früh
stim

der
licht
gesp
Fig.
Gre
Ent
Rei

(3440° K) ein Durchbrennen eintrat. Kleine Dickschwankungen des Drahtes dürften wohl dafür die Ursache gewesen sein. Es ergab sich daraus, daß die Glühung mit höchster Vorsicht vorgenommen werden mußte und nicht bis in die Nähe des Schmelzpunktes zu treiben war. In den folgenden Untersuchungen blieb es trotzdem vom Zufall abhängig, wenn ein Draht eine lange Hitzebehandlung aushielt.

Nach dieser starken Empfindlichkeitssteigerung gelangte sofort wieder eine spektrale Untersuchung zur Ausführung.

Fig. 9a gibt die neue spektrale Verteilung wieder. Besonders augenfällig ist daran ein Wandern der roten Grenze nach längeren Wellen bis $\lambda_{0a}^{D_1} = 318 \mu$. Es schloß sich eine Prüfung an, ob bei Einwirkung von trockener Luft wieder ein Rückwärtswandern der Grenze eintritt; daß es tatsächlich der Fall war, zeigen Figg. 9b u. 9c. In Fig. 9b sind die Werte aufgezeichnet, nachdem der Draht 21 Tage in Luft von 10^{-2} mm Hg-Säule gestanden hatte, und Fig. 9c gibt die Werte wieder, nachdem 24 Std. trockene Luft von Atmosphärendruck eingewirkt hatte. Die Grenze von Fig. 9b $\lambda_{0b}^{D_1}$ betrug 299μ , während Fig. 9c $\lambda_{0c}^{D_1} = 271 \mu$ ergab, einen Wert, der fast mit dem früher gemessenen übereinstimmt.

An einem neuen Draht, der zur Vergrößerung der beleuchteten Oberfläche doppelt gespannt war, sollte mit Zelle Fig. 2 der Verlauf der roten Grenze bis zur vollständigen Entgasung dargetan werden. Die größere Lichtstärke und bessere Reinheit des hierbei verwendeten Doppelmonochromators ließen

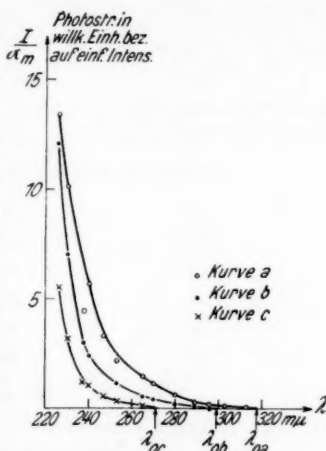


Fig. 9. Spektrale Verteilung gemessen am Re-Draht 1. Rückwärtswandern der roten Grenze unter der Wirkung zunehmender Gasaufnahme.

- Nach 110 Glühungen b. 1600° K; $\lambda_{0a}^{D_1} = 318 \mu$.
- Der Draht stand 21 Tage in Luft von 10^{-2} mm Hg-Säule; $\lambda_{0b}^{D_1} = 299 \mu$.
- Der Draht wurde nach Messung b) 24 Std. trockener Luft bei Atmosphärendruck ausgesetzt. $\lambda_{0c}^{D_1} = 271 \mu$

eine größere Genauigkeit erwarten. Da die Absorption des Achromaten (A in Fig. 5) und der Quarzplatte im untersuchten Bereich sich als innerhalb der Fehlergrenzen gleichförmig erwiesen, wie eine Kontrollmessung ergab, brauchten sie nicht berücksichtigt zu werden. Figg. 10a—g stellen den Verlauf der ganzen

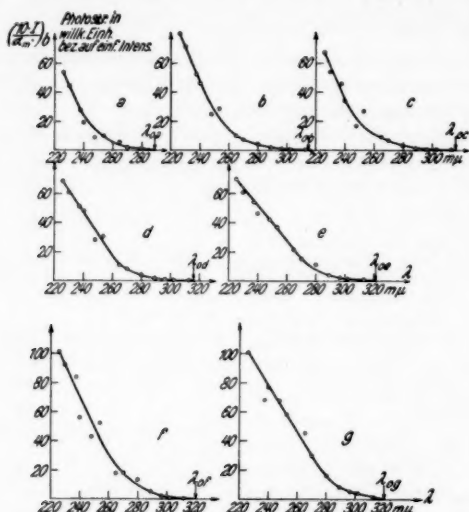


Fig. 10. Spektrale Verteilungen gemessen am Re-Doppeldraht 2 bei fortschreitender Glühdauer.

- a) Nach 3 Glühungen bei 1480°K . $\lambda_{0a}^{D_1} = 289\text{ m}\mu$.
- b) Nach 100 Glühungen bei 1480°K . $\lambda_{0b}^{D_1} = 315\text{ m}\mu$.
- c) Nach 500 Glühungen bei 1480°K . $\lambda_{0c}^{D_1} = 316\text{ m}\mu$.
- d) Nach 1280 Glühungen bei 1540°K . $\lambda_{0d}^{D_1} = 316\text{ m}\mu$.
- e) Nach 1580 Glühungen bei 1690°K . $\lambda_{0e}^{D_1} = 321\text{ m}\mu$.
- f) Nach 3680 Glühungen bei 1690°K . $\lambda_{0f}^{D_2} = 320\text{ m}\mu$.
- g) Nach 6800 Glühungen bei 1690°K . $\lambda_{0g}^{D_2} = 320\text{ m}\mu$.

$$p = 10^{-6}\text{ mm Hg-Säule}$$

Beobachtungsreihe dar. Um die einzelnen Messungen, bei denen die eingestrahelte Intensität verschieden groß war, untereinander vergleichen zu können, sind sämtliche $\frac{I}{a_m}$ -Werte, die zur bequemeren Darstellung mit 10 multipliziert wurden, auf die In-

Engel

tensität
beim
roten
chara
nach
mit T
Anste
denen
Gegen
der G
trotz
hungen
gleich
der A

Fig. 1

der I
strom
mit I
stets
kann
ist in
der C

eine
zufül
hund
wend
durch

intensität der Messung b bezogen worden $\left(\frac{10I}{\sigma_m}\right)_b$. Man erkennt beim Überblicken der Meßreihe sofort, daß der Verlauf der roten Grenze nicht dem sonst üblichen, im Anfangskapitel charakterisierten, entspricht. Wohl kann man wieder bereits nach 100 Glühungen (aller Minuten eine Einschaltung von 4,5 Sec. mit Temperaturen, die bei jeder Messung angegeben sind) ein Ansteigen der Grenzwellenlänge auf den schon früher gefundenen Wert erkennen, jedoch tritt kein Zurückgehen ein, im Gegenteil, bis zu 1600 Glühungen ist ein schwaches Ansteigen der Grenze auf 320—321 μ zu verfolgen. Dieser Wert bleibt trotz intensivster Glühung konstant erhalten; nach 6800 Glühungen, bei denen der Versuch abgebrochen wurde, war der gleiche Grenzwert zu finden.

Ganz deutlich ist aber ein immer stärkeres Anwachsen der Ausbeute zu erkennen. Vor allen Dingen steigerte sich

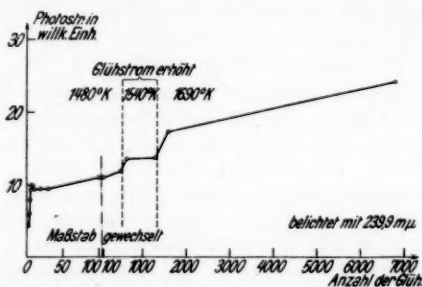


Fig. 11. Ansteigen des Photostromes in Zelle Fig. 2 unter der Wirkung einer längeren und mehrfach gesteigerten Glühbehandlung

der lichtelektrische Strom jedesmal nach Erhöhung der Glühstromstärke des Drahtes. An einem Parallelversuch, bei dem mit $\lambda = 239,9 \mu$ belichtet und die lichtelektrische Emission stets 1,5 Min. nach Beendigung einer Glühung beobachtet wurde, kann man deutlich dieses Verhalten studieren (Fig. 11). Es ist in dieser Figur der lichtelektrische Strom über der Anzahl der Glühungen aufgetragen.

Es trat nun die Frage auf, ob dieses Verhalten noch auf eine mangelhafte Entgasung oder auf andere Einflüsse zurückzuführen ist. Da Du Bridge und andere häufig mehrere hundert Stunden kontinuierliche Glühung zur Entgasung verwendet hatten, wurde auch an vorliegendem Draht, der sich durch eine überraschend große Lebensdauer auszeichnete, eine

Dauerglühung bei rund 1500°K vorgenommen, die sich über 100 Stunden erstreckte. Die Grenze wurde wiederum zwischen 320 und $321\text{ m}\mu$ gefunden, auch ein weiteres geringes Ansteigen der Ausbeute konnte beobachtet werden.

Nach diesen Versuchsergebnissen lag dieses merkwürdige Verhalten der Grenzwellenlänge sicher nicht mehr in einer zu kurzen Wärmebehandlung, wohl war es aber möglich, daß die bei der Erwärmung der Zelle ganz zwangsläufig stärker auftretenden Kohlenwasserstoffdämpfe der Dichtungsmittel diesen Effekt hervorbrachten. Besonders das Ansteigen des lichtelektrischen Stromes nach längerer und stärkerer Glühung sprach dafür. Ebenfalls gibt DuBridge (15) an, daß nur bei Vermeidung jeglicher Dichtungsmittel und gründlicher Zellen- ausheizung eine wirkliche Entgasung möglich ist. Unter diesem Gesichtswinkel wurde nun die Zelle Fig. 4 konstruiert. Da normalerweise die Grenzwellenlänge im entgasten Zustand nicht sehr viel tiefer als im unentgasten Zustand liegt, konnte bei einer Durchlässigkeit des Uviolglases bis $248\text{ m}\mu$ mit der Verwendbarkeit der Zelle gerechnet werden.

Die Untersuchung eines einzelnen Re-Drahtes in der Uviolzelle, die in Fig. 12 (Tab. 2) zusammengestellt ist, legt nun überzeugend dar, wie leicht eine Zelle, die mit irgendwelchen Dichtungsmitteln versehen ist, seien sie auch noch so vorsichtig angewendet, bei derartigen Untersuchungen zu groben Fehlschlüssen Anlaß gibt. Auch in diesem Falle war der lichtelektrische Effekt des unentgasten Drahtes so gering, daß er sich der Messung entzog. Nach 100 Glühungen bei einer Fadentemperatur von etwa 1900°K und 4,5 Sec. Glühdauer ergab sich die Kurve 12a mit einer Grenze $\lambda_{0a}^{D_s} = 283\text{ m}\mu$. Die Bedeutung der einzelnen Rubriken in Tab. 2 ist bereits oben angegeben worden, nur stellt $\left(\frac{10I}{\alpha_m} \cdot D_m\right)$ den mit dem Durchlässigkeitsfaktor D_m aus Tab. 1 reduzierten lichtelektrischen Strom dar und $\left(\frac{10I}{\alpha_m} \cdot D_m\right)_a$ gibt die auf die Intensität der Messung a bezogene Ausbeute in willkürlichen Einheiten wieder.

Die starke anfängliche Gasabgabe ließ zunächst während der Glühung das Vakuum nicht über 10^{-5} mm Hg -Säule steigen. Nach 1160 Glühungen ist die Gasabgabe bereits sehr gering geworden, die langwellige Grenze hat sich jedoch, wie Messung b zeigt, nur wenig verändert, $\lambda_{0b}^{D_s}$ beträgt $281\text{ m}\mu$. Nach 2510 Glühungen (1900°K) ist ebenfalls noch keine merkbare Änderung zu beobachten, wie man aus Fig. 12 c erkennt. Um nun jegliches

Engel

Gas
Zelle
ausge
und d
worfe
Zelle
folgen
haupt
Grenz
daß s
gasun
zeigt
gesam

253,
broch
Vaku
der
deut
geste
sich
um
der
Stun
gegl
entg
dera
gewi
von

Gas aus dem Draht und der Zelle zu entfernen, wurde die Zelle $1\frac{1}{2}$ Std. mittels Elektronenbombardement und Strahlung ausgeheizt, der untere Zellenstutzen in flüssige Luft getaucht und der Re-Draht nochmals 870 Glühungen mit 2150° K unterworfen. Auch während der Glühung blieb der Druck in der Zelle wesentlich kleiner als 10^{-6} mm Hg-Säule. Bei der nachfolgenden Messung der spektralen Verteilung konnte jetzt überhaupt kein Effekt mehr nachgewiesen werden, d. h. die rote Grenze lag unterhalb $253,7$ m μ . Damit war zunächst gezeigt, daß auch die langwellige Grenze des Re bei vollständiger Entgasung sich nach kurzen Wellen hin verschiebt. Messung *e* zeigt nach weiteren 2700 Glühungen mit 2150° K, also insgesamt 6080 Glühungen keinen Elektronenausstritt oberhalb

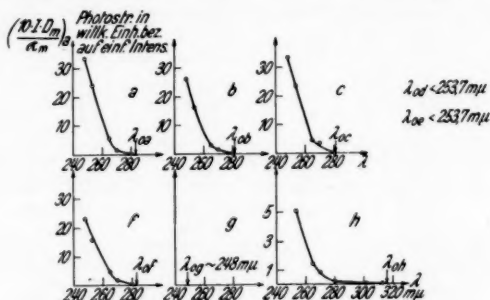


Fig. 12. Spektrale Verteilungen des Re-Drahtes 3, untersucht in einer Uviolglaszelle (vgl. dazu Tab. 2)

253,7 m μ . Jetzt wurde die Glühung auf 24 Stunden unterbrochen und bei Weiterarbeit der Pumpen der Draht in bestem Vakuum gehalten. Ohne irgendeine sonstige Veränderung an der Apparatur konnte nach dieser Zeit tatsächlich wieder ein deutlich meßbarer Effekt mit einer Grenze $\lambda_{or}^{D_2}$ bei 283 m μ festgestellt werden (Fig. 12f). Damit ist aber dargetan, daß es sich bei dem Verschwinden des Effektes in Messung *d* und *e* um ein Rückwärtswandern der roten Grenze unter dem Einfluß der Entgasung handelt; denn im Verlauf der 24 glühfreien Stunden konnten wieder kleine Gasmengen aus den nicht-geglühten Enden des Drahtes und aus dem sicher nicht völlig entgasten Kupferbügeln nachdiffundieren. Das Eintreten einer derartigen Diffusion haben bereits Simon und Sende (9) nachgewiesen. Durch 1000 Glühungen mit 2300° K und Ansetzen von flüssiger Luft wurde nochmals der völlig gasfreie Zustand

hergestellt und versucht, ob unterhalb von $253,7 \text{ m}\mu$ durch sehr sorgfältige Beobachtung vielleicht noch ein Anzeichen lichtelektrisch ausgelöster Elektronen festzustellen ist. Mehrfache Elektrometerbeobachtungen über längere Zeit bei Bestrahlung mit $\lambda = 248,2 \text{ m}\mu$ ließen auch tatsächlich noch Spuren eines lichtelektrischen Stromes erkennen, so daß man mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit die langwellige Grenze des

Tabelle 2 (Fig. 12)

Spektrale Verteilung des Drahtes 3 untersucht in einer Uviolglaszelle

a) Nach 100 Glühungen bei 1900° K (je 4,5 Sec.)

$p = 10^{-5} \text{ mm Hg-Säule}$ + 190 Volt Nadelspannung
+ 100 Volt am Auffänger

λ	I	Int.	$10 \cdot \frac{I}{\alpha_m}$	$\frac{10 \cdot I \cdot D_m}{\alpha_m}$	$\left(\frac{10 \cdot I \cdot D_m}{\alpha_m}\right)_s$
$\text{m}\mu$	$\frac{\text{Skt.}}{\text{sec}}$	α_m	willk. Einh.	willk. Einh.	willk. Einh.
248,2	0,024	1,8	0,134	33,5	33,5
253,7	0,200	5,6	0,357	27,5	27,5
265,2	0,239	4,6	0,522	5,65	5,65
270,0	0,039	1,6	0,244	1,55	1,55
280,3	0,061	4,2	0,145	0,387	0,387
289,2	0	—	0	0	0
302,2	0	—	0	0	0

$$\lambda_{0a} = 283 \text{ m}\mu.$$

b) Nach 1160 Glühungen bei 1900° K

$p = 10^{-6} \text{ mm Hg-Säule}$ + 190 Volt Nadelspannung
+ 100 Volt am Auffänger

λ	I	Int.	$10 \cdot \frac{I}{\alpha_m}$	$\frac{10 \cdot I \cdot D_m}{\alpha_m}$	$\left(\frac{10 \cdot I \cdot D_m}{\alpha_m}\right)_s$
$\text{m}\mu$	$\frac{\text{Skt.}}{\text{sec}}$	α_m	willk. Einh.	willk. Einh.	willk. Einh.
248,2	0,024	2,2	0,109	27,2	25,9
253,7	0,137	5,8	0,236	18,2	17,3
265,2	0,171	5,9	0,290	3,15	3,00
270,0	0,044	1,7	0,260	1,66	1,58
280,3	0,023	5,5	0,042	0,11	0,10
289,2	0	—	0	0	0
296,7	0	—	0	0	0
313,2	0	—	0	0	0

$$\lambda_{0b} = 281 \text{ m}\mu.$$

Tabelle 2 (Fortsetzung)

e) Nach 2510 Glühungen bei 1900° K

 $p < 10^{-6}$ mm Hg-Säule + 190 Volt Nadelspannung
 + 200 Volt am Auffänger

λ	I	Int.	$10 \cdot \frac{I}{\alpha_m}$	$\frac{10 \cdot I \cdot D_m}{\alpha_m}$	$\left(\frac{10 \cdot I \cdot D_m}{\alpha_m} \right)_a$
m μ	$\frac{\text{Skt.}}{\text{sec}}$	α_m	willk. Einh.	willk. Einh.	willk. Einh.
248,2	0,031	2,2	0,141	35,3	33,6
253,7	1,55	4,8	0,322	24,7	23,5
265,2	0,207	4,5	0,459	4,90	4,67
270,0	0,077	1,2	0,650	4,15	3,96
280,3	0,031	4,4	0,070	0,19	0,18
289,2	0	—	0	0	0
296,7	0	—	0	0	0
313,2	0	—	0	0	0

$$\lambda_{0e}^{D_2} = 281 \text{ m}\mu.$$

d) Nach 3380 Glühungen bei 2150° K und gründlicher Ausheizung der Zelle (flüssige Luft an die Zelle angesetzt) ergibt sich für 253,7 m μ und größere Wellenlängen kein lichtelektrischer Effekt, d. h. $\lambda_{0d}^{D_2}$ bestimmt kleiner als 253,7 m μ . $p < 10^{-6}$ mm Hg.

e) Nach 6080 Glühungen bei 2150° K ist ebenfalls für 253,7 m μ und größere Wellenlängen kein lichtelektrischer Effekt feststellbar, d. h. $\lambda_{0e}^{D_2}$ bestimmt kleiner als 253,7 m μ . $p < 10^{-6}$ mm Hg-Säule.

f) Der Rheniumdraht befindet sich 24 Stunden lang ohne Glühung im besten Vakuum. Es tritt durch Diffusion wieder eine teilweise Gasbeladung auf.

 $p < 10^{-6}$ mm Hg-Säule + 190 Volt Nadelspannung
 + 200 Volt am Auffänger

λ	I	Int.	$10 \cdot \frac{I}{\alpha_m}$	$\frac{10 \cdot I \cdot D_m}{\alpha_m}$	$\left(\frac{10 \cdot I \cdot D_m}{\alpha_m} \right)_a$
m μ	$\frac{\text{Skt.}}{\text{sec}}$	α_m	willk. Einh.	willk. Einh.	willk. Einh.
248,2	0,040	3,1	0,129	32,2	23,0
253,7	0,256	8,9	0,288	22,2	15,8
265,2	0,355	5,7	0,622	6,75	4,82
270,0	0,120	2,5	0,480	3,06	2,18
280,3	0,199	6,9	0,288	0,77	0,55
289,2	0	—	0	0	0
296,7	0	—	0	0	0
313,2	0	—	0	0	0

$$\lambda_{0f}^{D_2} = 283 \text{ m}\mu.$$

Tabelle 2 (Fortsetzung)

g) Weitere 1000 Glühungen bei 2300° K (also insgesamt 7080 Glühungen) stellen wieder den vollständig entgasten Zustand her. Sorgfältige Elektrometerbeobachtungen über längere Zeit lassen noch geringe Aufladungen bei Belichtung mit 248,2 m μ erkennen. Die rote Grenze im vollständig entgasten Zustande liegt wahrscheinlich bei etwa 248 m μ .

h) Es wirken 12 Stunden lang die Kohlenwasserstoffdämpfe der fettgedichteten Zelle bei 10⁻⁴ mm Hg-Säule ein.

Nach dem Wiederabpumpen

$$p = 10^{-6} \text{ mm Hg}$$

+ 190 Volt Nadelspannung

+ 200 Volt am Auffänger

λ	I	Int.	$10 \cdot \frac{I}{\alpha_m}$	$\frac{10 \cdot I \cdot D_m}{\alpha_m}$	$\left(\frac{10 \cdot I \cdot D_m}{\alpha_m} \right)_a$
m μ	$\frac{\text{Skt.}}{\text{sec}}$	α_m	willk. Einh.	willk. Einh.	willk. Einh.
253,7	0,082	8,9	0,092	7,10	5,08
265,2	0,113	6,2	0,182	1,98	1,42
270,0	0,037	2,1	0,180	1,15	0,82
280,3	0,036	6,1	0,059	0,175	0,125
302,2	0,020	10,8	0,019	0,026	0,018
313,2	0,026	21,6	0,012	0,015	0,011

$$\lambda_{0h}^D \sim 316 \text{ m}\mu.$$

restlos entgasten Re in der Nähe von 248 m μ ansetzen darf. Es bedurfte noch eines schlüssigen Beweises, daß das Auftreten der roten Grenze um 320 m μ bei den früheren Versuchen tatsächlich in der Einwirkung von Kohlenwasserstoffdämpfen der Dichtungsmaterialien zu suchen ist. Die noch mit einem Teil der Vakuumordnung verbundene Zelle Fig. 2 wurde durch Öffnen der Verschlüsse mit der Uviolglaszelle verbunden. Bei einem Druck von etwa 10⁻⁴ mm Hg-Säule wirkten die in der mit Schlifren versehenen Zelle vorhandenen Dämpfe etwa 15 Std. lang ein. Nach dem Abpumpen gelang es tatsächlich, wie Kurve *h* zeigt, ein Hinaufwandern der Grenze auf 316 m μ nachzuweisen. Damit war einerseits die Unbrauchbarkeit der Zelle Fig. 2 zu Entgasungsversuchen dargetan, andererseits gezeigt, daß auch Re, unter geeigneten Bedingungen behandelt, den sonst allgemein beobachteten Verlauf der roten Grenze unter der Wirkung der Entgasung aufweist.

IV. Auswertung und Diskussion der Ergebnisse

Die Fowlersche Theorie gibt uns heute ein Mittel an die Hand, die relativ ungenauen Extrapolationswerte der roten Grenze durch die wesentlich genauer zu bestimmenden Werte

der langwelligen Grenze am absoluten Nullpunkt ($\bar{\lambda}_0$), die man aus Fowlers theoretischer Kurve erhält, zu ersetzen. Einige spektrale Verteilungen der vorliegenden Untersuchung sind nun nach dem Fowlerschen Verfahren ausgewertet worden. An dem Beispiel der Kurve Fig. 10e sollen die Meßresultate mit dem theoretischen Verlauf der Fowlerschen Kurve verglichen werden. Nach Berechnung der Werte $^{10}\log \frac{I}{T^2}$ ($T = 296^\circ \text{ K}$ gesetzt) und $\frac{h\nu}{kT}$ und geeigneter Verschiebung (vgl. I. Kapitel) der erhaltenen Punkte ergibt sich Fig. 13.

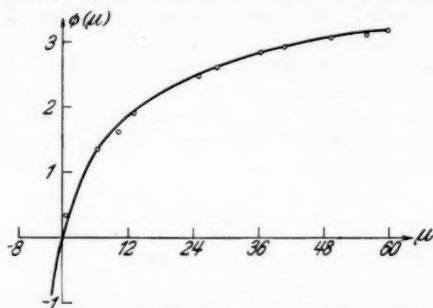


Fig. 13. Werte aus Fig. 10e auf Fowlers Theorie angewendet

Die durchgezogene Kurve stellt Fowlers theoretische Werte dar, während die eingetragenen Punkte den Meßresultaten entsprechen. Die zur Übereinstimmung notwendige Horizontalverschiebung, die den uns interessierenden Wert $\frac{h\nu_0}{kT}$ ergibt, betrug 153,6—153,9, daraus errechnet sich $\bar{\lambda}_0$ zu 313,9—314,5 $m\mu$, so daß man als endgültigen Wert $314,2 \pm 0,3 m\mu$ ansetzen darf. Ebenso wurde eine Messung des unentgasten Zustandes ausgewertet, und zwar die Werte aus Fig. 7, aus denen sich $\bar{\lambda}_0$ zu $(266,0 \pm 0,3) m\mu$ ergab. Auch für den teilweise entgasten Zustand konnten die Werte aus Fig. 12a und 12b ausgewertet werden, die beide auf ein $\bar{\lambda}_0 = (279,9 \pm 0,3) m\mu$ führten. Leider konnte kein Wert für den völlig entgasten Zustand gewonnen werden, da die Aufnahme einer spektralen Verteilung dafür unmöglich war.

Es soll aber noch versucht werden, den wahrscheinlichen Wert der Grenzwellenlänge im entgasten Zustand von etwa 248 $m\mu$ mit bereits vorliegenden Resultaten in Verbindung zu bringen.

Bereits Welch (19) wies auf einen Zusammenhang zwischen dem Betrag der roten Grenzen und der Kennziffer des periodischen Systems hin. Seine Darstellung ist mit den neuen verbesserten Werten versehen bei Hughes-Du Bridge (3) (S. 112) abgedruckt und zeigt besonders bei den Elementen hoher Kennziffer eine bemerkenswerte Stetigkeit des Verlaufs. Interpoliert man nun aus dieser Darstellung mit Hilfe der Werte von Tantal und Platin den für die Kennziffer 75 gültigen Wert, so erhält man für die Austrittsarbeit Φ_0 ¹⁾ des Re 4,97 Volt. Rechnet man diesen Wert nach der Einsteingleichung $h\nu_0 = \epsilon\Phi_0$ um, so ergibt sich für $\lambda_0 = 248,7 \text{ m}\mu$, ein Wert, der mit dem gemessenen von etwa $248 \text{ m}\mu$ in sehr guter Übereinstimmung steht.

Eine weitere Bestätigung dieser Grenzwellenlänge kann man durch die Konstanten der thermischen Elektronenemission aus der Richardsongleichung erhalten, die an derartigen Re-Aufwachsdrähten von Alterthum (17) bestimmt wurden. Aus der Richardsongleichung

$$i = AT^2 e^{-\frac{b}{T}}$$

i = Elektronenstrom bei Sättigung

T = absolute Temperatur

A = materialunabhängige Konstante

b = materialabhängige Konstante

ergibt der Wert b den Zusammenhang mit der glühelektrischen Austrittsarbeit Φ^* durch die Beziehung $\Phi^* = \frac{b \cdot k}{\epsilon}$, wobei k die Boltzmannsche Konstante und ϵ die Elementarladung bedeuten. Alterthum erhielt für b den Wert 59500° K , was einer Ablösearbeit von 5,1 Volt entspricht. Wenn man annimmt, was allerdings erst bei einigen Materialien exakt nachgewiesen wurde, daß glüh- und lichtelektrische Austrittsarbeit gleich groß sind, würde sich aus den Alterthumschen Messungen ein Grenzwert von $\lambda_0 = 241 \text{ m}\mu$ berechnen. Der Unterschied der beiden Austrittsarbeiten von 4,98 Volt lichtelektrisch gemessen und 5,1 Volt glühelektrisch gemessen liegt durchaus in der auch bei vielen anderen Materialien auftretenden Größenordnung. Diese beiden Werte stützen den hier gefundenen Grenzwert bei vollständiger Entgasung auf das

1) Die für die licht- und glühelektrischen Austrittsarbeiten verwendeten Buchstaben Φ_0 und Φ^* haben nichts mit der Fowlerschen Funktion $\Phi(\mu)$ zu tun.

beste und verleihen ihm damit einen sehr hohen Grad von Wahrscheinlichkeit.

Den Abschluß dieses Kapitels soll noch eine Tabelle der an den verschiedenen Materialien und in verschiedenen Entgasungszuständen gefundenen Grenzwellenlängen mit den dazu gehörigen Austrittsarbeiten bilden.

	Re-Block	kath. Re-Nieders.	Re-Draht	Werte n. Fowler berechnet
unentgast. Zustand	$\lambda_0 = 267,7 \text{ m}\mu$ $\Phi_0 = 4,62 \text{ Volt}$	$\lambda_0 = 267,1 \text{ m}\mu$ $\Phi_0 = 4,63 \text{ Volt}$		$\bar{\lambda}_0 = 266,0 \pm 0,3 \text{ m}\mu$ (aus Mess. Fig. 7)
teilw. entg. Zustand			$\lambda_0 = 281-283 \text{ m}\mu$ $\Phi_0 = 4,40-4,37 \text{ V.}$	$\bar{\lambda}_0 = 279,9 \pm 0,3 \text{ m}\mu$ (aus Mess. Figg. 12 a b)
vollst. entg. Zustand			$\lambda_0 \sim 248 \text{ m}\mu$ $\Phi_0 \sim 4,98 \text{ Volt}$	
Einwirk. v. Kohlen- wasserstoff			$\lambda_0 = 320-321 \text{ m}\mu$ $\Phi_0 = 3,86-3,85 \text{ V.}$	$\bar{\lambda}_0 = 314,2 \pm 0,3 \text{ m}\mu$ (aus Mess. Fig. 10 e)

V. Zusammenfassung

Es wird die lichtelektrische Grenzwellenlänge des Rheniums bei verschiedenen Entgasungszuständen untersucht:

1. Das Verhalten des Rheniums entspricht dem auch sonst allgemein bei den Schwermetallen beobachteten Verlauf.

2. Die Grenzwellenlänge bei vollständiger Entgasung liegt höchstwahrscheinlich bei $248 \text{ m}\mu$, bestimmt unter $253,7 \text{ m}\mu$.

3. Unter der Einwirkung von Kohlenwasserstoffdämpfen wird ein stärkeres Verschieben der roten Grenze nach längeren Wellen zu beobachtet.

4. Die Messungen werden an die Theorie von Fowler über die Analyse der spektralen Verteilungskurven bei verschiedenen Temperaturen angeschlossen.

Anschließend sei es mir gestattet, Herrn Prof. Dr. Dember für die Problemstellung und fördernde Anregung bei der Arbeit, sowie der Hochschul-Jahrhundertstiftung für die Bereitstellung von Mitteln, die die Durchführung der Arbeit erst ermöglichten, verbindlichst zu danken.

VI. Literaturverzeichnis

- 1) W. Schröter, Das Rhenium. Enke 1932 (Zusammenfassende Darstellung über das Rhenium mit Literaturübersicht).
- 2) R. H. Fowler, *Phys. Rev.* **38**. S. 45. 1931.
- 3) A. L. Hughes-DuBridge, *Photoelectric Phenomena* 1932.
- 4) L. A. DuBridge, *Phys. Rev.* **39**. S. 108. 1932.
- 5) R. Suhrmann, *Ztschr. f. Phys.* **33**. S. 63. 1925.
- 6) L. A. DuBridge u. W. Röhr, *Phys. Rev.* **39**. S. 99. 1932.
- 7) G. B. Welch, *Phys. Rev.* **40**. S. 470. 1932.
- 8) D. Blochinzew, *Phys. Ztschr. f. Sowjetunion* **1**. S. 781. 1932.
- 9) H. Simon u. M. Sende, *Ann. d. Phys.* **65**. S. 697. 1921.
- 10) R. Suhrmann, *Ann. d. Phys.* **67**. S. 43. 1922.
- 11) L. W. Morris, *Phys. Rev.* **37**. S. 1263. 1931.
- 12) R. P. Winch, *Phys. Rev.* **37**. S. 1269. 1931.
- 13) E. H. Dixon, *Phys. Rev.* **37**. S. 61. 1931.
- 14) J. Kluge, *Ann. d. Phys.* **82**. S. 432. 1927 und W. Bennewitz, *Ann. d. Phys.* **83**. S. 913. 1927.
- 15) L. A. DuBridge, *Phys. Rev.* **31**. S. 236. 1928.
- 16) H. Cassel u. E. Glückauf, *Ztschr. f. phys. Chem.* **18**. S. 347. 1932.
- 17) C. Agte, H. Alterthum, K. Becker, G. Heyse u. K. Moers, *Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem.* **196**. S. 129. 1931.
- 18) R. Suhrmann, *Ztschr. f. techn. Phys.* **4**. S. 304. 1923.
- 19) G. B. Welch, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **13**. S. 111. 1927.

Dresden, Phys. Institut der Sächs. Techn. Hochschule,
im Januar 1933.

(Eingegangen 18. März 1933)

Die Verdampfungswärmen der binären Gemische**Von V. Fischer**

(Mit 4 Figuren)

Definition der verschiedenen Verdampfungswärmen eines binären Gemisches. Ableitung der Ausdrücke für die Berechnung der Verdampfungswärmen. Zusammenhang zwischen den verschiedenen Verdampfungswärmen. Berechnung der Mischungswärmen flüssiger Sauerstoff-Stickstoffgemische unter Benutzung der Versuchswerte von Dana für die Verdampfungswärmen bei gleichbleibendem Druck und gleichbleibender Konzentration. Berechnung anderer Verdampfungswärmen aus diesen Versuchswerten.

Definition der Verdampfungswärmen

1. Von Dana¹⁾ wurden interessante Versuche zur Messung der Verdampfungswärmen flüssiger Sauerstoff-Stickstoffgemische ausgeführt.

Man kann, wie Dana an Hand der Diagramme für die Gleichgewichtsisobaren und Gleichgewichtsisothermen anschaulich zeigt, drei verschiedene Verdampfungswärmen je Masseneinheit des binären Gemisches definieren.

Wir bezeichnen zu diesem Zweck die Zustandspunkte in einem p, x - und T, x -Diagramm durch die zugehörigen Wärmeinhalte i je Masseneinheit des Gemisches. Dabei setzen wir den Index f für den flüssigen und g für den dampfförmigen Zustand.

Ausgehend von dem Zustandspunkt i_f auf dem Flüssigkeitsast der Isobare, vgl. Fig. 1, gelangt man durch Ziehen einer Parallelen zur Abszissenachse zum Zustandspunkt i_g auf dem Dampfast der Isobare und durch Ziehen einer Parallelen zur Ordinatenachse zum Zustandspunkt i'_g auf dem Dampfaste der Isobare. Das Gleiche gilt in Fig. 2^g für die Isothermen mit Bezug auf die Zustandspunkte i_f, i_g und i'_g .

Es gilt dann für die Verdampfungswärme $r_{p, T}$ beim Übergang vom flüssigen Zustand i_f in den dampfförmigen Zustand i_g nach Figg. (1) und (2)

$$(1) \quad r_{p, T} = (i_g - i_f)_{p, T},$$

1) L. J. Dana, Proc. Amer. acad. of arts and sciences 60. S. 241. 1925.

bzw. c_{p_o} , c_{p_v} und für die Mischungswärmen je Masseneinheit des Sauerstoffes und Stickstoffes im Gemisch q_o , q_n und q_{ω} , q_v . Es wird dann¹⁾

$$(7) \quad i_o = i_{s_o} + \int_{T_{s_o}}^T c_{p_o} dT + q_o,$$

$$(8) \quad i_n = i_{s_n} + \int_{T_{s_n}}^T c_{p_n} dT + q_n$$

und

$$(9) \quad i_{\omega}' = i_{s_{\omega}} + \int_{T_{s_{\omega}}}^{T'} c_{p_{\omega}} dT + q_{\omega}',$$

$$(10) \quad i_v' = i_{s_v} + \int_{T_{s_v}}^{T'} c_{p_v} dT + q_v',$$

wobei sich die Integrationen bei gleichbleibendem p verstehen. Beachten wir, daß die Verdampfungswärmen r_o und r_n des reinen Sauerstoffes und Stickstoffes gegeben sind durch

$$(11) \quad r_o = i_{s_{\omega}} - i_{s_o},$$

$$(12) \quad r_n = i_{s_v} - i_{s_n},$$

so folgt aus (7) bis (10)

$$(13) \quad i_{\omega}' - i_o = r_o + \int_{T_{s_o}}^T (c_{p_{\omega}} - c_{p_o}) dT + \int_T^{T'} c_{p_{\omega}} dT + q_{\omega}' - q_o,$$

$$(14) \quad i_v' - i_n = r_n + \int_{T_{s_n}}^T (c_{p_v} - c_{p_n}) dT + \int_T^{T'} c_{p_v} dT + q_v' - q_n.$$

Wir schreiben

$$(15) \quad q_f = x_o q_o + x_n q_n,$$

$$(16) \quad q_g' = x_o q_{\omega}' + x_n q_v',$$

$$(17) \quad r = x_o r_o + x_n r_n,$$

so daß q_f und q_g' die Mischungswärmen je Masseneinheit des Gemisches im flüssigen und dampfförmigen Zustand bedeuten und r die Verdampfungswärme je Masseneinheit des Gemisches, wenn die Mischungsregel gelten würde, wobei jedoch zu be-

1) V. Fischer, Ztschr. f. Phys. 53. S. 140. 1929.

merken ist, daß sich in (17) r_0 und r_n auf denselben Sättigungsdruck aber auf die diesem entsprechenden verschiedenen Siedetemperaturen beziehen.

Führen wir (13) und (14) unter Berücksichtigung von (15) bis (17) in (6) ein, so erhalten wir

$$(18) \quad \left\{ \begin{aligned} r_{p, z_0} &= r + x_0 \int_{T_{s0}}^T (c_{p0} - c_{p0}) dT + x_n \int_{T_{sn}}^T (c_{pn} - c_{pn}) dT \\ &\quad + \int_T^{T'} (x_0 c_{p0} + x_n c_{pn}) dT + q_g' - q_f. \end{aligned} \right.$$

x_0 und x_n können wir auch hinter das Integralzeichen setzen, da sich bei der Integration nur T ändert. Bezeichnen wir die spezifische Wärme je Masseneinheit des Dampfgemisches, die sich aus der Mischungsregel ergeben würde, mit c_{pg} , so ist

$$(19) \quad c_{pg} = x_0 c_{p0} + x_n c_{pn}.$$

Die Mischungswärme q_g' des Dampfes können wir als klein vernachlässigen und setzen daher

$$(20) \quad q_g' \sim 0.$$

Bei niedrigen Drücken und innerhalb geringer Temperaturunterschiede ändern sich die spezifischen Wärmen nur wenig, so daß sie als unveränderlich angesehen werden können. Gl. (18) vereinfacht sich damit, sowie unter Beachtung von (19) und (20), zu

$$(21) \quad \left\{ \begin{aligned} r_{p, z_0} &= r + x_0 (c_{p0} - c_{p0}) (T - T_{s0}) \\ &\quad + x_n (c_{pn} - c_{pn}) (T - T_{sn}) + c_{pg} (T' - T) - q_f. \end{aligned} \right.$$

Da die Verdampfungswärmen und spezifischen Wärmen des reinen Sauerstoffes und Stickstoffes sowie die Temperaturunterschiede $T' - T$ bekannt sind, so lassen sich mit den von Dana durch den Versuch ermittelten Werten der Verdampfungswärmen r_{p, z_0} aus Gl. (21) die Mischungswärmen q_f der flüssigen Sauerstoff-Stickstoffgemische berechnen, was zum Schlusse dieser Ausführungen erfolgen soll.

3. Führen wir statt der Gewichtsprocente x_0 , x_n die Mol- bzw. Volumenprocente z_0 , z_n ein und bezeichnen die Molekulargewichte von Sauerstoff und Stickstoff mit m_0 und m_n , so wird¹⁾

$$(22) \quad \bar{i}_f = m_0 z_0 i_0 + m_n z_n i_n,$$

$$(23) \quad \bar{i}_g' = m_0 z_0 i_0' + m_n z_n i_n'$$

1) V. Fischer, *Ztschr. f. Phys.* 46. S. 428, Gl. (16), 1928.

und

$$(24) \quad \bar{r}_{p, z_s} = (\bar{i}'_g - \bar{i}'_f)_{p, z_s}.$$

Damit folgt aus (21)

$$(25) \quad \left\{ \begin{aligned} \bar{r}_{p, z_s} &= \bar{r} + m_o z_o (c_{p, \omega} - c_{p, o})(T - T_{s, o}) \\ &\quad + m_n z_n (c_{p, v} - c_{p, n})(T - T_{s, n}) + \bar{c}_{p, g}(T' - T) - \bar{q}_f. \end{aligned} \right.$$

4. Wir wollen nun den Ausdruck für r_{T, z_s} ableiten. Zu diesem Zwecke setzen wir ¹⁾

$$(26) \quad \left(\frac{\partial i_o}{\partial p} \right)_T = -A \left[T \left(\frac{\partial v_o}{\partial T} \right)_p - v_o \right] = A \beta_o,$$

$$(27) \quad \left(\frac{\partial i_n}{\partial p} \right)_T = -A \left[T \left(\frac{\partial v_n}{\partial T} \right)_p - v_n \right] = A \beta_n$$

und

$$(28) \quad \beta_f = x_o \beta_o + x_n \beta_n,$$

wobei v_o und v_n die spezifischen Rauminhalte des reinen flüssigen Sauerstoffes und Stickstoffes bedeuten. Wir erhalten dann ebenso wie vorher

$$(29) \quad i_o = i'_{s, o} + A \int_{p_{s, o}}^p \beta_o dp + q_o,$$

$$(30) \quad i_n = i'_{s, n} + A \int_{p_{s, n}}^p \beta_n dp + q_n$$

und

$$(31) \quad i''_{\omega} = i'_{s, \omega} + A \int_{p_{s, o}}^{p'} \beta_{\omega} dp + q''_{\omega},$$

$$(32) \quad i''_v = i'_{s, v} + A \int_{p_{s, n}}^{p'} \beta_v dp + q''_v.$$

Dabei verstehen sich jetzt die Integrationen bei gleichbleibendem T und es sind $p_{s, o}$ und $p_{s, n}$ die dieser Temperatur entsprechenden Sättigungsdrücke des reinen Sauerstoffes und Stickstoffes, sowie $i'_{s, o}$, $i'_{s, n}$ und $i'_{s, \omega}$, $i'_{s, v}$ ihre Wärmeinhalte bei diesen Sättigungsdrücken.

Wir setzen

$$(33) \quad r'_o = i'_{s, \omega} - i'_{s, o},$$

$$(34) \quad r'_n = i'_{s, v} - i'_{s, n}$$

und

$$(35) \quad r' = x_o r'_o + x_n r'_n,$$

1) V. Fischer, Ztschr. f. Phys. 53. S. 143, Gl. (57) u. (58), 1929.

so daß r_o' und r_n' die Verdampfungswärmen des reinen Sauerstoffes und Stickstoffes bedeuten. Es ergibt sich dann aus (3) unter Beachtung von (29) bis (35)

$$(36) \quad \left\{ \begin{aligned} r_{T, x_s} &= r' + x_o A \int_{p_o}^p (\beta_o - \beta_o) dp + x_n A \int_{p_n}^p (\beta_n - \beta_n) dp \\ &\quad + A \int_p^{p'} \beta_g dp + q_g'' - q_g. \end{aligned} \right.$$

5. Schreiben wir¹⁾

$$(37) \quad r_{fg} = x_o(i_o - i_o) + x_n(i_v - i_n),$$

dann bedeutet r_{fg} die negative Kondensationswärme je Masseneinheit des Dampfgemisches von der Zusammensetzung x_o, x_n , das mit dem Flüssigkeitsgemisch von der Zusammensetzung x_o, x_n bei der Temperatur T und dem Druck p im Gleichgewicht ist, vgl. die Zustandspunkte i_g und i_f in Fig. 1. Bei eintretender Kondensation schlägt sich daher aus dem Dampfgemisch x_o, x_n ein Flüssigkeitsgemisch x_o, x_n nieder, wodurch die Kondensationswärme $-r_{fg}$ frei wird.

Nun folgt auch aus (9) und (10)

$$(38) \quad i_o' = i_o + \int_T^{T'} c_{p_o} dT + q_o' - q_o,$$

$$(39) \quad i_v' = i_v + \int_T^{T'} c_{p_v} dT + q_v' - q_v.$$

Damit erhalten wir aus (6) und (37)

$$(40) \quad r_{p, x_s} = r_{fg} + \int_T^{T'} c_{p_g} dT + q_g' - q_g.$$

Auf die gleiche Weise wird

$$(41) \quad r_{T, x_s} = r_{fg} + A \int_p^{p'} \beta_g dp + q_g'' - q_g.$$

Befolgt das Dampfgemisch die Gesetze vollkommener Gase, so wird

$$\beta_g = 0$$

und

$$q_g = q_g' = q_g'' = 0.$$

1) V. Fischer, Ztschr. f. Phys. 53. S. 138, Gl. (5), 1929.

Es gehen dann die Gl. (40) und (41) über in

$$(42) \quad r_{p, x_0} = r_{fg} + \int_T^{T'} c_{pg} dT,$$

$$(43) \quad r_{T, x_0} = r_{fg}.$$

Die Verdampfungswärme bei gleichbleibender Temperatur und gleichbleibender Konzentration wird in diesem Falle gleich der negativen Kondensationswärme, die frei wird, wenn das mit dem Flüssigkeitsgemisch im Gleichgewicht befindliche Dampfgemisch sich niederschlägt.

Da durch die Versuche von Dana r_{p, x_0} bekannt ist, können wir aus (42) r_{fg} berechnen, womit nach (43) auch die Verdampfungswärme r_{T, x_0} gegeben ist.

6. Ebenso wie die Kondensationswärme $-r_{fg}$ läßt sich aus (42) auch die Verdampfungswärme r_{gf} berechnen¹⁾, die definiert ist durch

$$(44) \quad r_{gf} = x_w(i_w - i_0) + x_v(i_v - i_0).$$

r_{gf} stellt daher jene Verdampfungswärme je Masseneinheit dar, die gebunden wird, wenn sich aus einem Flüssigkeitsgemisch von der Zusammensetzung x_0 , x_n ein Dampfgemisch von der Zusammensetzung x_w , x_v entwickelt, die dem Gleichgewicht zwischen Flüssigkeits- und Dampfgemisch bei der Temperatur T und dem Druck p entspricht. Vgl. wieder die Zustandspunkte i , und i_0 in Fig. 1.

Wie der Vergleich von (44) mit (37) zeigt, ist r_{gf} durch denselben Ausdruck wie r_{fg} gegeben, nur daß x_w , x_v an Stelle von x_0 , x_n tritt. Es wird mithin nach (42) und (21)

$$(45) \quad \begin{cases} r_{gf} = r + x_w(c_{pw} - c_{p0})(T - T_{s0}) \\ \quad \quad \quad + x_v(c_{pv} - c_{pn})(T - T_{sn}) - q_f. \end{cases}$$

Für einen Gleichgewichtszustand sind also Verdampfungswärmen r_{gf} und Kondensationswärmen $-r_{fg}$ entsprechend dem Unterschied der Dampf- und Flüssigkeitskonzentrationen verschieden voneinander.

7. Dana hat mittels eines Kreisprozesses, dessen Verlauf mit Hilfe der Vorstellung halbdurchlässiger Wände gedacht ist, einen Ausdruck für die Verdampfungswärme r_{p, x_0} abgeleitet²⁾, den wir auch aus (18) erhalten. Es ist nämlich einerseits, vgl. (7) und (9),

1) V. Fischer, Ztschr. f. Phys. 53. S. 138, Gl. (4), 1929.

2) L. J. Dana, a. a. O. S. 264 u. 265.

$$(46) \quad i_{\omega} - i_0 = r_0 + \int_{T_{s0}}^T (c_{p\omega} - c_{p0}) dT + q_{\omega} - q_0,$$

andererseits, vgl. (29) und (31),

$$(47) \quad i_{\omega} - i_0 = r_0' + A \int_{p_{s0}}^p (\beta_{\omega} - \beta_0) dp + q_{\omega} - q_0.$$

Daher

$$(48) \quad r_0 + \int_{T_{s0}}^T (c_{p\omega} - c_{p0}) dT = r_0' + A \int_{p_{s0}}^p (\beta_{\omega} - \beta_0) dp.$$

Ebenso wird

$$(49) \quad r_n + \int_{T_{sn}}^T (c_{pv} - c_{pn}) dT = r_n' + A \int_{p_{sn}}^p (\beta_v - \beta_n) dp.$$

Führen wir (48) und (49) unter Beachtung von (35) in die Gl. (18) ein, so geht sie über in

$$(50) \quad \left\{ \begin{aligned} r_{p,s} = r' + x_0 A \int_{p_{s0}}^p (\beta_{\omega} - \beta_0) dp + x_n A \int_{p_{sn}}^p (\beta_v - \beta_n) dp \\ + \int_T^{T'} (x_0 c_{p\omega} + x_n c_{pv}) dT + q_g' - q_f. \end{aligned} \right.$$

Diese Gleichung ist mit der von Dana mittels eines Kreisprozesses abgeleiteten Gleichung identisch¹⁾, doch eignet sie sich wegen der in ihr vorkommenden Ausdrücke β , die nicht genügend bekannt sind, weniger gut zur Berechnung der Mischungswärmen q_f als die Gl. (18) bzw. (21).

Dana führt in seinen Kreisprozeß und in die daraus abgeleiteten Ausdrücke die Volumenkonzentrationen ein. Dies ist offenbar ein Versehen, denn Gl. (50), die für eine Verdampfungswärme je Masseneinheit des Gemisches gilt, muß sich auf die Gewichtskonzentrationen beziehen. Bei Verwendung der Volumenkonzentrationen geht (50) über in

$$(51) \quad \left\{ \begin{aligned} \bar{r}_{p,s} = \bar{r}' + m_0 z_0 A \int_{p_{s0}}^p (\beta_{\omega} - \beta_0) dp + m_n z_n A \int_{p_{sn}}^p (\beta_v - \beta_n) dp \\ + \int_T^{T'} (m_0 z_0 c_{p\omega} + m_n z_n c_{pv}) dT + \bar{q}_g' - \bar{q}_f, \end{aligned} \right.$$

1) L. J. Dana, a. a. O. S. 264 u. 265.

und es ist

$$(52) \quad \bar{r}_{p, z_0} = (m_0 z_0 + m_n z_n) r_{p, z_0}.$$

Für Gl. (50) ist daher der Danasche Kreisprozeß mit der Masseneinheit auszuführen und für Gl. (51) mit der Masse

$$m_0 z_0 + m_n z_n.$$

8. Zum Schluß sei noch der Ausdruck für die Verdampfungswärme $r_{p, T}$ aufgestellt, der sich aus (1) nach dem Vorhergehenden wie folgt ergibt:

$$(53) \quad \left\{ \begin{aligned} r_{p, T} &= (x_{\omega} i_{\omega} - x_0 i_{\omega}) + (x_v i_{v} - x_n i_n) \\ &+ \int_{T_{\omega}}^T (x_{\omega} c_{p\omega} - x_0 c_{p\omega}) dT + \int_{T_n}^T (x_v c_{pv} - x_n c_{pn}) dT + q_g - q_f. \end{aligned} \right.$$

Der Zusammenhang zwischen $r_{p, T}$ und r_{fg} , sowie r_{gf} folgt aus (1) und (37) bzw. (44) zu

$$(54) \quad r_{p, T} = r_{fg} + (x_{\omega} - x_0) (i_{\omega} - i_v)$$

und

$$r_{p, T} = r_{gf} + (x_{\omega} - x_0) (i_0 - i_n).$$

Berechnung der Mischungswärmen

9. Wir wollen nun aus Gl. (21) die Mischungswärmen q_f unter Benutzung der Danaschen Versuchswerte für r_{p, z_0} berechnen.

Beim Sättigungsdruck von 1 Atm. gilt für Sauerstoff

$$c_{p\omega} = 0,2285, \quad c_{p0} = 0,36, \quad r_0 = 51,01, \quad T_{\omega} = 90,16^{\circ} \text{ abs.}$$

und für Stickstoff

$$c_{pv} = 0,26, \quad c_{pn} = 0,46, \quad r_n = 47,74, \quad T_n = 77,33^{\circ} \text{ abs.}^1)$$

Es ist z. B. für die Volumenkonzentrationen $z_0 = z_n = 0,5$ die von Dana ermittelte Verdampfungswärme²⁾ $r_{p, z_0} = 50,48$ und die entsprechenden Gewichtskonzentrationen sind $x_0 = 0,533$, $x_n = 0,467$. Damit und mit den obigen Werten folgt aus Gl. (21)

$$50,48 = 49,483 + 0,613 - 0,380 + 1,073 - q_f.$$

1) Die Werte von r_0 und r_n vgl. bei L. J. Dana, a. a. O. S. 266. Die Werte von $c_{p\omega}$, c_{p0} , c_{pn} und c_{pv} vgl. bei Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen, 5. Aufl., herausgeg. v. W. A. Roth u. K. Scheel, Berlin 1923. Die Werte von T_{ω} und T_n , sowie die Temperaturunterschiede $T - T_{\omega}$, $T - T_n$ und $T' - T$ vgl. bei B. F. Dodge u. A. K. Dunbar, Journ. amer. chem. soc. 49. S. 607, Fig. 6, 1927.

2) L. J. Dana, a. a. O. S. 267. Tab. 9.

Daraus ergibt sich

$$q_f = 0,31$$

und, vgl. (52),

$$\bar{q}_f = 30 \cdot 0,31 = 9,3.$$

Da die Isobaren bei Dodge und Dunbar in einem kleinen Maßstab wiedergegeben sind, ist die Entnahme der Temperaturunterschiede aus diesen nicht mit sehr großer Genauigkeit möglich. Es wurden daher die aus dem Diagramm entnommenen Temperaturunterschiede in vergrößertem Maßstab als Ordinaten über den x_0 als Abszissen aufgetragen und die erhaltenen Punkte durch Kurven verbunden. Dadurch wurden Ungenauigkeiten, die durch Streuen einzelner Punkte entstanden, ausgeglichen.

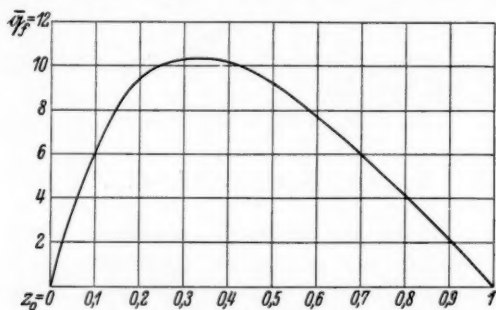


Fig. 3. Isobare der Mischungswärmen von Sauerstoff-Stickstoffgemischen im Siedezustand

Fig. 3 zeigt die auf diese Weise aus (21) erhaltene Isobare der Mischungswärmen \bar{q}_f des flüssigen Sauerstoff-Stickstoffgemisches im Siedezustand beim Sättigungsdruck von 1 Atm. Diese Isobare liegt daher innerhalb eines Temperaturbereiches zwischen der Siedetemperatur von $77,33^\circ$ abs. des Stickstoffes und $90,16^\circ$ abs. des Sauerstoffes.

10. Wir können ferner aus Gl. (42) die Kondensationswärmen $-r_{fg}$ aus den von Dana ermittelten Versuchswerten von r_{p,x_0} berechnen. Damit sind uns nach (43) gleichzeitig die Verdampfungswärmen r_{T,x_0} gegeben. Z. B. wird für $z_0 = 0,5$

$$r_{T,x_0} = r_{fg} = 50,48 - 1,073 = 49,407.$$

In Fig. 4 ist mit den Gewichtskonzentrationen als Abszissen die Kurve der r_{p,x_0} von Dana aufgetragen. Die Verbindungsgerade der Endpunkte dieser Kurve gibt die Werte der r nach (17). Die gestrichelt gezeichnete Linie stellt die aus (42) berechnete

Kurve der r_{fg} bzw. r_{gf} dar. Wir sehen, daß diese Kurve nur wenig von der Geraden der r abweicht. Für den Rektifikationsvorgang auf den Böden einer Trennungssäule sind die Kondensationswärmen $-r_{fg}$ und die Verdampfungswärmen r_{gf} von Bedeutung. Sie werden nach Gl.(17), also unter der Annahme, daß die Mischungsregel angewendet werden kann, berechnet.

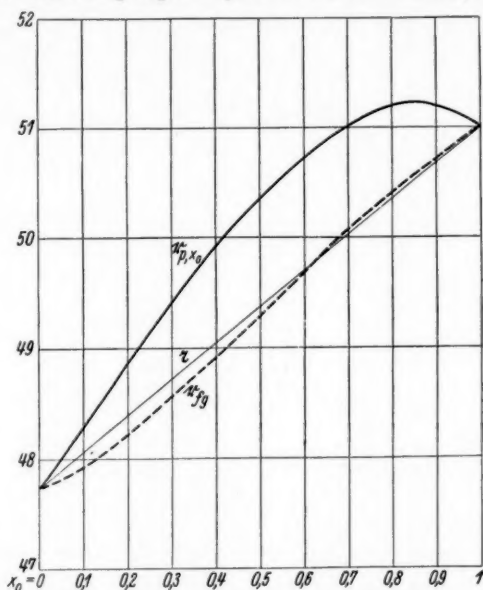


Fig. 4. Isobaren der Verdampfungswärmen von Sauerstoff-Stickstoffgemischen im Siedezustand

Aus den Versuchen von Dana folgt mittelbar durch die hier gegebene Berechnung von r_{fg} , daß diese Annahme für die rechnerische Behandlung des Trennungsvorganges von Sauerstoff-Stickstoffgemischen zulässig ist, da, wie Fig. 4 zeigt, die Werte der r_{fg} von denen der r nicht wesentlich verschieden sind.

Aus der Kurve der r_{fg} läßt sich auch der Unterschied von Kondensationswärme und Verdampfungswärme im Gleichgewichtszustand zwischen Flüssigkeits- und Dampfgemisch ablesen. Es ist z. B. für $z_0 = 0,5$ beim Sättigungsdruck von 1 Atm. im Gleichgewichtszustand $z_w = 0,2$.¹⁾ Die zugehörigen Gewichtskonzentrationen

1) Vgl. B. F. Dodge u. A. K. Dunbar, a. a. O. S. 607. Fig. 6.

trationen sind $x_0 = 0,533$ und $x_\infty = 0,223$. Wir finden hierfür aus Fig. 4

$$r_{fg} - r_{gf} = 49,407 - 48,42 = 1,087.$$

Zusammenfassung

Die unmittelbare Messung der Mischungswärmen von sehr tief siedenden Flüssigkeitsgemischen, wie dies z. B. bei Sauerstoff-Stickstoff der Fall ist, dürfte schwierig sein. Im vorhergehenden ist gezeigt, wie man auf Grund der von Dana an flüssigen Sauerstoff-Stickstoffgemischen durchgeführten Messung der Verdampfungswärmen $r_{p,x}$ aus diesen sowohl die Mischungswärmen q , als auch die für den Rektifikationsvorgang wesentlichen Kondensations- und Verdampfungswärmen $-r_{fg}$ und r_{gf} berechnen kann.

Im Zusammenhang damit werden die verschiedenen Verdampfungswärmen von binären Gemischen definiert und Ausdrücke zu ihrer Berechnung abgeleitet. Es wird ferner gezeigt, wie die verschiedenen Verdampfungswärmen untereinander zusammenhängen und wie eine aus der anderen ermittelt werden kann.

Berlin-Johannisthal, Pietschkerstr. 13.

(Eingegangen 14. Februar 1933)

Beugungsversuche mit schnellen Protonen¹⁾

Von R. v. Meibom u. E. Rupp

(Aus dem Forschungsinstitut der AEG. Berlin)

(Mit 7 Figuren)

I. Bisherige Versuche

Über die Beugung von positiv geladenen Teilchen, und zwar von Protonen, berichtete als erster Dempster²⁾ 1929. Als Protonenquelle werden Wasserstoffkanalstrahlen benutzt, die unter streifender Inzidenz auf einen Calcitkristall auf fallen. In einem Abstand von 155 mm vom Kristall befindet sich eine photographische Platte. Auf dieser wird ein Bild erhalten, das als Beugungsspektrum aufgefaßt wird. Wird der Einfallswinkel geändert, so tritt eine Verschiebung der Beugungsflecke auf. Es wird die Annahme gemacht, daß es sich um Beugung an einem Kreuzgitter handelt. Die Protonen durchlaufen eine Beschleunigungsspannung von 40000 Volt entsprechend einer Wellenlänge von $14,5 \cdot 10^{-12}$ cm. Eine Prüfung der de Broglieschen Formel lassen die Versuche von Dempster nicht zu. 1930 erschien eine weitere Notiz von dem gleichen Verfasser über Protonenbeugung an Calcit, Steinsalz, Magnesit und Diamant. Die Ergebnisse sind größtenteils negativ. Im Gegensatz zu einer geringeren Spannung werden Protonen von 6000 Volt an Calcit gut reflektiert. Die Schwärzungsflecke der Aufnahmen lassen sich aber nicht eindeutig als Beugungsbilder erklären. Dempster führt daher keinen Vergleich mit der de Broglieschen Theorie durch und weist darauf hin, daß noch unbekannte Faktoren die Beugungserscheinungen stören. Daß der Kristall jedoch nicht aufgeladen ist, wird dadurch nachgewiesen, daß der Strahl, sobald er das Präparat überhaupt nicht trifft, auch nicht abgelenkt wird. Eine Kanalstrahlanalyse zeigte, daß auch H_3^+ - und H_2^+ -Teilchen im Strahl mitfliegen.

1) Auszug aus der Dissertation R. v. Meibom, Technische Hochschule Berlin 1933.

2) A. J. Dempster, Phys. Rev. **34**. S. 1493. 1929; **35**. S. 1405. 1930.

Die erste Arbeit, die sich ausführlicher mit der Beugung von Protonen befaßt, ist im Jahre 1931 von Y. Sugiura¹⁾ erschienen. Es handelt sich hier um Beugung langsamer Protonen von einigen hundert Volt Spannung. Als Protonenquelle wird ein Palladiumröhrchen verwandt, das durch Elektronenbombardement erhitzt wird. Durch den auftretenden Elektronenstrom wird der Wasserstoff zum Teil ionisiert. Zwei weitere Beschleunigungsstufen sorgen für den Abtransport der Ionen, die neutralen Teilchen bleiben zurück und werden abgepumpt. Die Wahl einer solchen Protonenquelle erlaubt eine sorgfältige Regulierung des Ionenstromes durch entsprechende Variation der Heizung des zum Elektronenbombardement dienenden Glühfadens. Der Protonenstrahl wird magnetisch abgelenkt und tritt durch eine Blende mit einem Öffnungswinkel von 1° in die Beugungskammer ein. Hier trifft er streifend auf das Präparat auf. Zur Beugung verwendet werden kathodenzerstäubtes Platin und Wolfram auf Glasunterlage. Die reflektierten Strahlen werden mit einem beweglichen Auffänger gemessen. Die Auffängerstellung ist an einer horizontalen und vertikalen Skala ablesbar. Die erhaltenen Kurven haben ähnliche Form wie die, die bei der Beugung von langsamen Elektronen erhalten werden. Es zeigt sich auch hier ein starker Untergrund, der durch Verunreinigungen und Aufladungserscheinungen der Kristalloberfläche erklärt wird. Durch magnetische Ablenkung wird ferner nachgewiesen, daß im Strahl selbst der Anteil der H_2^+ -Teilchen $\frac{1}{10}$ des der Protonen beträgt. Ferner wird gezeigt, daß der wirksame Öffnungswinkel des Strahles kleiner ist als der aus den geometrischen Dimensionen der Apparatur berechnete. Die im allgemeinen verschwommenen Maxima, deren Schärfe sich nicht steigern läßt, da die begrenzte Empfindlichkeit des Elektrometers eine Auffängerblende von 0,5 mm erfordert, werden dem Kristallgitter zugeordnet auf Grund der Gleichung von Debye-Scherrer. Ihre Lage ergibt eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit der de Broglieschen Gleichung. Die Intensität schwankt ähnlich wie bei den Versuchen mit langsamen Elektronen.

Gegen die Deutung der Maxima als Raumgitterinterferenzen hat von Laue²⁾ den Einwand erhoben, daß es infolge ihrer geringen Eindringtiefe unwahrscheinlich ist, daß Protonen von

1) Yoshikatsu Sugiura, *Scienc. Pap. Inst. phys. chem. Research* 16. S. 29. 1931.

2) M. v. Laue, *Naturw.* 19. S. 951. 1931.

wenigen hundert Volt Spannung an ungeordneten aufgedampften Metallschichten Debye-Scherrer-Ringe ergeben können. Von Laue führt an, daß die bisherigen Ergebnisse der Beugung von Atom- und Molekülstrahlen gezeigt haben, daß nicht Raumgitter, sondern Kreuzgitter der bei diesen Versuchen verwendeten Einkristalle zur Deutung der Interferenzmaxima herangezogen werden müssen. Die Deutung der Protonenversuche Sugiuras ist daher noch ungewiß.

Eine Untersuchung des einen¹⁾ von uns bringt zum ersten Male den photographischen Nachweis der Gültigkeit der de Broglieschen Beziehung für schnelle Protonen bei Durchstrahlung dünner Goldfolien. Die im folgenden ausgeführten Versuche schließen sich eng an diese Arbeit an. Die hier angewandte Versuchsanordnung ist eine Weiterentwicklung der dort benutzten Anordnung. Die Versuche werden in einem größeren Spannungsbereich ausgeführt und auch auf andere Beugungsverfahren unter Variation der Versuchsbedingungen ausgedehnt.

II. Versuchsverfahren und experimenteller Aufbau

Wenn man für die Wellenlängen λ von Protonenstrahlen die Konstanten durch ihre Zahlenwerte ersetzt, und statt der Lineargeschwindigkeit die Voltgeschwindigkeit U einführt, so kommt man zu folgendem Ausdruck für die de Brogliesche Beziehung

$$(1) \quad \lambda = \frac{2,85}{\sqrt{U}} \cdot 10^{-9} \text{ cm.}$$

Die Abhängigkeit der Protonenwellenlänge von der Beschleunigungsspannung ist in Fig. 1 dargestellt. Es

ist also ersichtlich, daß, wenn man Protonenwellenlängen gleicher Größe wie bei Kathodenstrahlen haben will, man geringere Beschleunigungsspannungen anwenden muß. Diese geringen Spannungen genügen aber nicht, um die Protonen photographisch festzu-

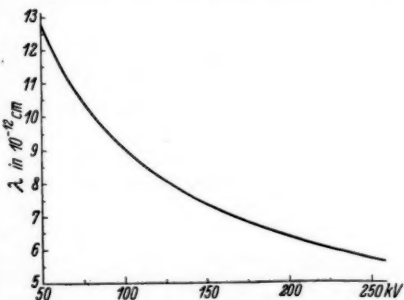


Fig. 1. Zusammenhang zwischen Spannung kV und Wellenlänge λ der Protonen

1) E. Rupp, Ztschr. f. Phys. 78. S. 722. 1932.

halten. Will man dies jedoch, so muß man kleinere Wellenlängen wählen, die aber auch kleinere Beugungsbilder ergeben. Um diese Bilder noch aufzulösen, muß man daher dazu übergehen, den Abstand zwischen Folie und photographischem Film möglichst groß zu wählen. Die erforderlichen großen Abstände lassen nun vermuten, daß der Strahl nicht genügend zusammenbleibt und keine exakten Beugungsbilder mehr liefern kann.



Fig. 2. Direkter Protonenstrahl

Es wurde hingegen die Beobachtung gemacht, über die auch schon Sugiura¹⁾ berichtet hat, daß der Strahl gut beisammenbleibt. Eine Aufnahme eines Strahles, der 3,50 m durchlaufen hat, zeigt Fig. 2. Der Strahlkegel hat etwa 1,2 mm Durchmesser. Durch diesen Umstand ist man in der Lage, ähnliche Versuche anzustellen wie mit schnellen Elektronen. Protonen treffen nach Durchlaufen eines Spannungsgefälles und Ausblendung durch ein Blendensystem auf das Präparat auf. Die hier gebeugten Protonen gelangen dann zur photographischen Aufnahme. Verwendet wurde Bromsilberpapier (Brovira extra hart) und Agfa- und Kodak-Röntgenzahnfilm. Soweit vielkristalline Präparate verwandt wurden, sind bei diesem Verfahren Beugungsringe zu erwarten nach der Gleichung von Debye-Scherrer:

$$(2) \quad n\lambda = \frac{2a}{\sqrt{h_1^2 + h_2^2 + h_3^2}} \cdot \sin \varphi/2.$$

Hierin bedeuten a die Gitterkonstanten, h_1, h_2, h_3 die Miller'schen Indizes. Ersetzt man den Winkel durch die meßbaren Größen, Durchmesser der Ringe D und Abstand zwischen Präparat und Platte L , so ergibt sich die Formel:

$$(2a) \quad \lambda = \frac{a}{\Sigma} \cdot \frac{D}{2L},$$

wo Σ für den Wurzelausdruck gesetzt ist.

Die Versuchsröhre, die zur Beugung der Protonenstrahlen benutzt wird, zeigt Fig. 3. Sie besteht aus mehreren miteinander verkitteten Teilen. Der erste Glaskolben I, der zur Erzeugung von Kanalstrahlen dient, wird mit Wasserstoff beschickt, der im Kippchen Apparat erzeugt wird. Die Kanalstrahlen erhalten hier eine Vorspannung von ungefähr 2000 Volt, die von der Hauptspannung über einen Widerstand abgenommen wird. An diesen Erzeugungsraum schließt sich Raum II

1) Y. Sugiura, a. a. O.

an, in dem die Protonen und H_2^+ -Teilchen im Hochvakuum die erforderlichen Geschwindigkeiten erhalten. Beide Räume sind miteinander durch einen Messingkörper verbunden, der durch Wasser im Umlauf gekühlt werden kann. Zwischen Beschleunigungsteil und Teil III der Röhre, dem eigentlichen Beugungsrohr, befindet sich ein ähnlicher, gleichfalls wassergekühlter Messingkörper. Der innere Kanal ist hier 120 mm lang und trägt an dem der Röhre III zugeführten Ende eine Blende von etwa $\frac{1}{10}$ mm Bohrung. Das andere Ende trägt eine mit 5 mm-Loch versehene Aluminiumkappe. Über das Blendenrohr wird der Präparathalter, eine Kappe mit einer 2 mm-Lochblende, geschoben. Das Beugungsrohr III endet mit einem N 9-Schliff. Der dazugehörige Außenschliff ist an ein Rohr von 3650 mm Länge angeblasen. In diesen wird das photographische Aufnahmematerial auf einem Filmhalter eingebracht.

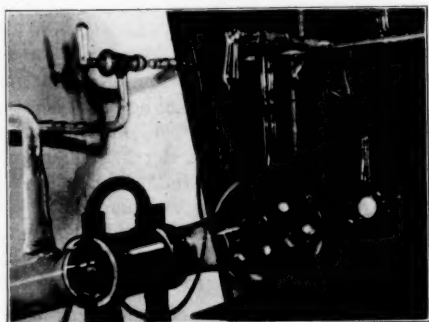


Fig. 3. Versuchsröhre

Als Hochspannungsquelle wird eine Anlage mit Glühkathoden-Gleichrichtern und Kondensatoren benutzt. Diese liefert eine Höchstspannung von 300 kV. Die Messung der hohen Spannungen wurde bis 150 kV mit einem Elektrometer nach Starke-Schroeder¹⁾ und in den höheren Spannungsbereichen mit einer Kugelfunkenstrecke mit 250 mm Durchmesser ausgeführt. Die Fehler in der Spannungsmessung, die einmal in der Breite des Lichtzeigers, ferner in dem Übersetzungsverhältnis des Eichtransformators (nach VDE-Vorschriften höchstens $\pm 1,5\%$) und in dem Fehler der Skala des Voltmeters (kleiner als 1%) liegen, sind für den Bereich zwischen 80 und 120 kV mit $\pm 2\%$ und in dem höheren Bereich mit $\pm 2,5\%$ einzusetzen.

1) H. Starke u. R. Schroeder, Arch. f. Elektrotechn. 20. S. 115. 1928.

III. Ergebnisse und Auswertungen der Beugungsaufnahmen

1. Beugungsaufnahmen
beim Durchstrahlen dünner Goldfolien

Diese Methode schließt sich an die Verfahren zur Beugung schneller Elektronen an. Hier muß jedoch eine möglichst dünne Goldfolie verwendet werden, da die Protonen mit ihrem geringeren Durchdringungsvermögen sonst nicht zur Beugung gelangen. Die Goldfolie wurde durch thermisches Aufdampfen im Vakuum erhalten. Das Feingold befindet sich in einem elektrisch beheizten Wolframschiffchen, darüber in einem Abstand von wenigen Zentimetern ein Deckgläschen. Es wurde gefunden, daß sich Glas besser eignet als die sonst benutzte polierte Steinsalzplatte, da man in diesem Falle eine größere Gewähr für Sauberkeit der Folie hat. Die aufgedampfte Goldschicht läßt sich fast immer leicht durch schräges Eintauchen in destilliertes Wasser ablösen. Die Folie wird dann mit dem Präparathalter aufgefangen und vorsichtig getrocknet. Die Ergebnisse der nach dieser Methode erhaltenen Interferenzsaufnahmen seien im folgenden nach verschiedenen Gesichtspunkten zusammengestellt:

a) Das Auftreten von Beugungsbildern

Mit einer Goldfolie wurden Versuche angestellt, nachzuweisen, wie sich mit steigender Spannung ein Beugungsbild ausbildet. Protonen mit einer Voltgeschwindigkeit bis 120 kV, entsprechend einer Wellenlänge von $8,8 \cdot 10^{-12}$ cm, zeigten keine Beugungsringe, wohl aber eine diffuse Schwärzung. Bei Spannungen über 180 kV waren Beugungsaufnahmen in allen Fällen möglich. Es darf geschlossen werden, daß für die verwendete Goldfolie eine Mindestgeschwindigkeit von etwa 180 kV erforderlich ist, um Protonenbeugungsbilder beim Durchschießen zu erhalten. Eine solche Aufnahme zeigt Fig. 4. Bei extrem dünnen Goldschichten ist es vielleicht möglich, mit der Spannung weiter herunterzukommen. (Vgl. Tab. 1, Aufnahme p 7 und p 6).



Fig. 4. Protonenbeugung an einer Goldfolie

b) Relativmessungen zur Gültigkeit der de Broglieschen Gleichung

Für den Fall, daß zu den Beugungsaufnahmen keine oder nur ungenaue Spannungsmessungen gemacht wurden, kann an den Beugungsringen geprüft werden, ob sie sich einer gemeinsamen de Brogliewelle zuordnen lassen. Bei solchen Relativmessungen wird die Gültigkeit der Gl. (2) vorausgesetzt.

Für den Wurzelausdruck werden die bekannten Indizes der reflektierenden Ebenen eingesetzt. Da nun bei dem erreichbaren Auflösungsvermögen in den meisten Fällen der Ring $\sqrt{3}$ mit dem Ring $\sqrt{4}$ zusammenfällt, wird der Mittelwert $\sqrt{3,5}$ der Berechnung zugrunde gelegt. In einigen Fällen ist auch der Ring $\sqrt{8}$ und $\sqrt{11}$ nicht einzeln zu vermessen, so daß in diesem Falle ein Mittelwert von $\sqrt{9,5}$ gewählt wurde. Die genaue Bestimmung des Ringdurchmessers ist manchmal dadurch erschwert, daß die Ringe nicht ganz kreisförmig, sondern elliptisch sind, wohl infolge Ungleichmäßigkeit in den Strahlblenden der Apparatur. In der folgenden Tab. 1 sind für die Indizes jeder Ebene die zugehörigen Wellenlängen ausgerechnet. Die Tabelle zeigt, daß für alle Ringe der gleichen Aufnahme eine gemeinsame Wellenlänge mit einem durchschnittlichen Fehler von $\pm 2,4\%$ gefunden wird. Aus dem Mittelwert wurde dann die Spannung errechnet. Die Prüfung der Konstanz der Wellenlänge erstreckt sich auf einen Bereich zwischen 100 und über 250 kV.

Tabelle 1

Relative Prüfung der de Broglieschen Beziehung

Nummer der Aufnahme	Abstand mm	$\lambda \cdot 10^{-12}$ cm für				$\lambda \cdot 10^{-12}$ cm Mittelwert	Ent- spricht kV
		$\sqrt{3,5}$	$\sqrt{8}$	$\sqrt{11}$	$\sqrt{19}$		
p 7	1750	8,69	8,89	9,05		$8,87 \pm 2\%$	105
p 6	1750	7,42	7,88			$7,65 \pm 4,2\%$	140
p 4	3500	6,83	6,99	7,00	6,93	$6,94 \pm 1,2\%$	170
p 5	3500	6,83	6,99	7,00	6,79	$6,90 \pm 1,6\%$	170
p 2	3500	6,84	6,97	6,52		$6,78 \pm 3,4\%$	175
p 1	3500	6,52	6,97	6,67		$6,72 \pm 2,7\%$	180
p 15	3750		6,33	6,23		$6,28 \pm 1,1\%$	205
p 9	3750	5,51	5,56	5,24	5,35	$5,42 \pm 2,8\%$	275

Demnach lassen sich die gefundenen Beugungsringe als Debye-Scherrer-Kreise erklären. Die Indizes stimmen mit denen aus Röntgenstrahlspektrogrammen überein. Verbotene Reflexionen oder Reflexionen, die H_2^+ -Teilchen zugehören, lassen sich nicht nachweisen.

c) Konstanz des Quotienten $D:L$ bei verändertem Abstand Folie/Film

Daß es sich bei den erhaltenen Aufnahmen wirklich um Debye-Scherrer-Kreise handelt, ergibt sich daraus, daß der Quotient: Ringdurchmesser D /Abstand L Folie-Film bei Aufnahmen, die mit gleicher Spannung aber verschiedenem Ab-

stand gemacht sind, für gleiche Netzebenen gleich gefunden wurde. Die Prüfung ist durchgeführt für 2 Aufnahmen bei 108 kV¹⁾ und 2 bei 200 kV. Die Ergebnisse sind in Tab. 2a, b zusammengestellt. Man ersieht, daß $D:L$ innerhalb der Versuchsfehler von $\pm 2\%$ konstant ist, während L im Verhältnis 1:1,8 bzw. 1:1,07 variiert wurde.

Tabelle 2

Konstanz des Quotienten $D:L$

a) 108 kV

L mm	D/L für $\sqrt{3,5}$	D/L für $\sqrt{8}$
1750	3,80	6,20
3140	3,96	6,20

b) 200 kV

L mm	D/L für $\sqrt{3,5}$	D/L für $\sqrt{8}$	D/L für $\sqrt{11}$
3500	3,00	4,56	5,18
3700	—	4,42	5,10

d) Absolute Prüfung der de Brogliegleichung

Eine Absolutmessung, daß die Gleichung von de Broglie auch für schnelle Protonen gilt, kann dadurch durchgeführt werden, daß man den aus den Ringdurchmessern gefundenen Wellenlängen die Wellenlänge gegenüberstellt, die sich aus der angewendeten Spannung errechnet. Die Messungen, die für diesen Fall mit Spannungen von 200 kV und darüber ausgeführt wurden, zeigen, daß die de Brogliesche Beziehung bis auf eine Abweichung von maximal $\pm 2,7\%$ gültig ist. Die Gegenüberstellung zeigt Tab. 3.

Tabelle 3

Absolutmessung der de Brogliewellen

Nummer der Aufnahme	$\lambda \cdot 10^{-12}$ cm für				$\lambda \cdot 10^{-12}$ cm Mittelwert gemessen	$\lambda \cdot 10^{-12}$ cm theor.	Abwchg. %	Spg. kV	L mm
	$\sqrt{3,5}$	$\sqrt{8}$	$\sqrt{11}$	$\sqrt{19}$					
p 8	5,59	5,55	5,60	5,60	$5,59 \pm 0,5\%$	5,70	+ 2,0	250	3750
p 3	6,20	6,20	—	—	$6,21 \pm 0,2\%$	6,38	- 2,7	200	3500
p 10	6,53	6,54	6,35	—	$6,47 \pm 1,8\%$	6,38	+ 1,4	200	3500

1) Die Folie war wahrscheinlich nicht lochfrei.

2. Beugungsaufnahmen am Rande einer Goldfolie

Bei den Beugungsversuchen, die mit Elektronen angestellt worden sind, ist häufig so vorgegangen worden, daß man das zu untersuchende Präparat nur streifend in den Strahlengang, z. B. nur auf den Blendenrand hineingebracht hat.¹⁾ Diese Methode ist auch hier bei den Versuchen zur Protonenbeugung erprobt worden. Es wurde käufliches Blattgold verwandt, das auf den Präparatenhalter aufgelegt und dann mit einer feinen Nadel durchstoichen wurde. Es gelingt mit dieser Methode, auch bei niedrigeren Spannungen brauchbare Beugungsbilder zu erzielen. Die Auswertungen solcher Aufnahmen, von denen in Fig. 5 eine dargestellt ist, werden in Tab. 4 und 5 zusammengefaßt.

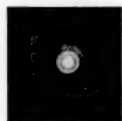


Fig. 5.
Protonenbeugung
am Rande einer
Goldfolie

Sie bringen in der Tab. 4 Relativmessungen zur Prüfung auf die Konstanz der Wellenlänge, in Tab. 5 dann nochmals eine

Tabelle 4
Relativmessungen der Beugung am Folienrand

Nummer der Aufnahme	$\lambda \cdot 10^{-12}$ cm			$\lambda \cdot 10^{-12}$ cm Mittelwert	Entspr. kV	L mm
	$\sqrt{3,5}$	$\sqrt{8}$	$\sqrt{11}$			
n 2	8,16	8,66	7,96	$8,26 \pm 4,4 \%$	120	3140
n 1	8,35	8,66	8,36	$8,46 \pm 2,0 \%$	115	3140
n 4	8,45	8,66	8,35	$8,46 \pm 2,0 \%$	115	3140
n 5	8,44	8,89	8,35	$8,56 \pm 3,4 \%$	112	3140
n 3	8,58	8,89	8,36	$8,61 \pm 3,7 \%$	110	3140

Tabelle 5
Absolutmessungen bei Beugung am Folienrand

Nummer der Aufnahme	$\lambda \cdot 10^{-12}$ cm			$\lambda \cdot 10^{-12}$ cm Mittelwert gemessen	$\lambda \cdot 10^{-12}$ cm theor.	Abwchg. %	Spg. kV	L mm
	$\sqrt{3,5}$	$\sqrt{8}$	$\sqrt{11}$					
14	9,3	10,1		$9,7 \pm 6 \%$	9,75	+ 0,5	85	3140
12	10,0	10,0		$10,0 \pm 1 \%$	9,75	+ 2,5	85	3140
13	9,95	10,3	10,6	$10,0 \pm 6 \%$	10,25	- 2,5	77	3140
41	10,4	10,3	10,5	$10,3 \pm 1 \%$	10,4	- 1,0	75	3140
42	10,4	10,3		$10,4 \pm 1 \%$	10,4	0,0	75	3140
11	10,7	11,2		$11,0 \pm 3,3 \%$	10,75	+ 2,5	70	3140
15	11,4	11,6		$11,5 \pm 1,3 \%$	11,8	- 2,5	58	3140

1) M. Ponte, Ann. de physique 13. S. 395. 1930.

absolute Prüfung der Gleichung von de Broglie. Die Spannungen liegen in diesem Falle alle unter 100 kV und ergeben eine Bestätigung der Theorie mit einem durchschnittlichen Fehler von $\pm 2\%$.

Zur Übersicht über die Absolutbestimmungen der de Broglie-Wellenlängen von Protonen zeigt das Schaubild in Fig. 6 die

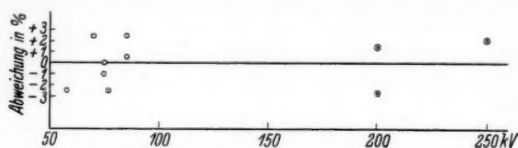


Fig. 6. Prozentuale Abweichung der gemessenen von den theoretischen Werten

Abweichung von den theoretischen Wellenlängen; die bei Durchstrahlen der Folie erhaltenen Punkte sind mit \odot , die bei Beugung am Rand erhaltenen Werte mit \circ bezeichnet.

3. Beugungsaufnahmen an Glimmer

Außer den Aufnahmen an Goldfolien wurden auch Versuche über Interferenz von Protonen nach Durchstrahlung dünner Glimmerhäutchen vorgenommen. Bei den Versuchen mit Protonen zeigen die Aufnahmen aber keine Punktinterferenzen, wie sie Kikuchi¹⁾ mit Kathodenstrahlen gefunden hat, obwohl die verwendete Glimmerfolie genügend dünn war, um mit Elektronen diese Kreuzgitterspektren zu erhalten. Vielmehr treten, abgesehen von zerstreuten Flecken, Kreisinterferenzen auf. Fig. 7 zeigt eine so erhaltene Aufnahme. Die Auswertung dieser Aufnahmen erfolgt in Tab. 6. Hierüber ist folgendes zu sagen: Die Ringdurchmesser D wurden vermessen und aus ihnen mit Hilfe der Formel (2a) ein Netzebenenabstand $d_{\text{gem.}}$ errechnet. Um diesen d -Wert mit einem theoretischen Wert vergleichen zu können, wird angenommen, daß die Kreisinterferenzen Debye-Scherrer-Ringen zugehören. Es werden daher solche Ebenen und Ordnungen des Glimmers ausgewählt, die bei Röntgen- und Kathodenstrahlen eine starke Intensität zeigen. Mit den Werten der Gitterkonstanten des Glimmers



Fig. 7.
Protonenbeugung
an Glimmer

$$a = 5,17 \text{ \AA}, \quad b = 8,96 \text{ \AA}, \quad c = 20,0 \quad \beta = 84^\circ 10'$$

1) S. Kikuchi, Japan. Journal of phys. V. S. 83. 1928.

wird dann die für das monokline System geltende Reflexionsformel für Pulverdiagramme

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left(\frac{h_1^2}{a^2} + \frac{h_2^2}{c^2} - \frac{2 h_1 h_2}{a \cdot c} \cos \beta \right) + \frac{h_3^2}{b^2}$$

angesetzt, und hieraus Werte für $d_{\text{theor.}}$ berechnet. Ein Vergleich mit den aus der Messung stammenden d -Werten zeigt eine gute Übereinstimmung und damit auch für diesen Fall die Gültigkeit der de Broglieschen Gleichung für die Ebenen 101, 010, 100.

Tabelle 6

Interferenzen an Glimmerfolien. $\lambda = 9,0 \cdot 10^{-12}$ cm (100 kV).

$L = 3500$ mm

Indizes der Ebenen	Ordnung n	$d_{\text{theor.}}$	$d_{\text{gem.}}$	Abwchg. %
101	2	2,24	2,10	- 6
010	6	1,49	1,47	- 1,5
120	6	0,56		
201	2	1,20		
100	4	1,30	1,26	- 3

Bemerkenswert ist, daß die Glimmerfolie, die für Elektronen und Röntgenstrahlen als Einkristall reflektiert, für die viel kleineren Wellenlängen der Protonen Interferenzen wie ein vielkristallines Pulver gibt. Dieser Unterschied dürfte darin seine Erklärung finden, daß die Basisflächen der einzelnen Einkristallblöcke um kleine Winkel in bezug zur Strahlrichtung gegeneinander verschoben liegen, und daß diese Winkel von gleicher Größenordnung sind wie die Beugungswinkel mit Protonen.

Zusammenfassung

Es werden neue Versuche zur Prüfung der de Broglieschen Beziehung an Protonenstrahlen mitgeteilt. Die Versuchsanordnung zur Beugung von Protonen wird beschrieben. Der Nachweis von Protonenbeugungsringen gelingt beim Durchstrahlen der benutzten Goldfolie erst bei Spannungen von 180 kV aufwärts. Die Ringe lassen sich mit der Formel nach Debye-Scherrer einer gemeinsamen Wellenlänge zuordnen. Bei gleicher Spannung, aber verändertem Abstand L von Folie bis zum Film ist der Quotient Ringdurchmesser D : Abstand L

für gleiche reflektierende Ebenen gleich. Ein Vergleich der experimentell gefundenen Wellenlänge mit der errechneten ergibt eine Bestätigung der de Broglieschen Theorie auf $\pm 2,7\%$. Protonenbeugung am Rand einer Goldfolie gestattet, eine relative und absolute Prüfung der Gleichung von de Broglie bis zu Spannungen von 58 kV herab durchzuführen. Bei der absoluten Prüfung beträgt der Fehler max $\pm 2,5\%$. Die Beugungsaufnahmen an dünnen Glimmerhäuten, bei denen Interferenzkreise im Gegensatz zu den Interferenzpunkten bei Kathodenstrahlen entstehen, lassen sich ebenfalls aus der Theorie erklären. Die angewandten Spannungen bei der Protonenbeugung liegen zwischen 58 und 275 kV.

Berlin-Reinickendorf.

(Eingegangen 31. März 1933)